E 1446

revista de chimie

- chimie
- inginerie chimică
- utilaj chimic

REFERÁLVA

iulie 1978

7

vol. 29 · pag. 601–704

★ INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE ★ BUCUREȘTI — ROMÂNIA ★

ROMANIAN AGRICULTURAL CHEMICALS

INSECTICIDES: *Hexacloran®* (hexachloro-cyclohexane) 30% gamma isomer and technical 13% gamma isomer; *Detoxan®* (dichloro-diphenyl-trichloroethane) technical, 70% ppi; *Dimethoate*, 40% [0,0-Dimethyl S-(N-methylcarbamoyl-methyl) phosphorodithioate]; *Lindane*, 99% gamma isomer (4,6-Dinitro-2-0-sec-butyl phenol) technical, min. 92% and conditioned, 25±1.5% active substance content; 0,0-*Dimethyl phosphorodithioate ester of diethyl mercaptosuccinate*

HERBICIDES: Dimethylamine salt of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid, min. 40% DMA salt

FUNGICIDES: Sulphur Powder, min. 92% S (ground, min. 99.4% S and wettable powder, min. 80% S)

Exporter:
CHIMIMPORTEXPORT
Foreign Trade Company
BUCHAREST — ROMANIA
10, Republicii Bvd.,
Telephone: 16.06.36
P.O.B.: 525
Telex: 011184, 011185
Cables: CHIMIMPORT-EXPORT — Bucharest — ROMANIA

1978 IUN 9

revista de chimie

ORGAN AL INSTITUTULUI CENTRAL DE CHIMIE
MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

• chimie
• inginerie chimică
• utilaj chimic

iulie 1978
7
vol. 29 • pag. 601–704

* * *

O nouă vizită de lucru a tovarășului Nicolae Ceaușescu 605

* * *

Înalte titluri științifice conferite tovarășei acad. dr. ing. Elena Ceaușescu cu prilejul vizitei în Marea Britanie 607

S. RAȘEEV și SAYED EL KHARASHI

Studiul hidrocracării benzinei (fracțiunea 90–160°C). II. Influența presiunii, a raportului molar H_2/benzină și alegerea regimului tehnologic 615

C. BUDEANU, T. IORGA, M. RUSAN și I. IORGA

Sinteza și acțiunea antimicrobiană a unor noi 2-hidroxi-4-clorbenzoil-hidrazone 619

GH. DĂNILĂ

Sinteza 2-tion-3-izonicotinoilamino-tiazolid-4-onei 623

A. SPIRIDON, B. ALBRECHT, M. VINCZE, L. COBZARU și C. MUȚIU

Studiul produselor rezultate la polietoxilarea trigliceridei ricinoleice 626

A. BLAGA, R. VLĂDEA, M. ZVER și M. SIMON

Esterificarea acidului benzoic cu etilenglicol și 1,2-propilenglicol 629

GH. MIHĂILĂ, V. ABABI și FL. VITAN

Echilibrul lichid-vapori al sistemului eter diizopropilic-monoclorbenzen 632

S.I. BLEJOIU, P. ROTARU, AL. SZABO, I. BRAȘOVEANU, L. NISTOR, V. TEODORESCU, L. UNGUR și I.V. NICOLESCU

Influența regimului de calcinare asupra proprietăților catalizatorului de Fe-Cr pentru conversia oxidului de carbon cu vapori de apă 635

D. CISMARU, M. MOMIRLAN și D. CRIȘAN

Studiul structural al oxidării titanului la temperaturi ridicate 642

T. SEGĂRCEANU, T. VELEA, M. VLĂDULESCU și A. CORNEA

Extracția zirconiului din soluții de acid azotic cu tri-*n*-butil-fosfat în prezența unor adaosuri cu acțiune salifiantă. 645

ST. ZUCA, A. TUTELEA, R. COSTIN și M. OLTEANU

Studiul electroliților clorofluorurați utilizați în rafinarea electrolitică a aluminiului 648

O. IORDACHE

Modelarea polistochastică a transferului în medii poroase 652

A. CUTCUTACHE

Sisteme de programe pentru simularea funcționării instalațiilor chimice 656

V. LITEANU

Algoritm și program FORTRAN pentru calcularea parametrilor dreptei de calibrare a sistemelor analitice, din puncte experimentale care se găsesc în interiorul benzii de încredere hiperibolică a dreptei de calibrare 662

O. RADOVICI și B. POPESCU

II. Efectul ionilor de Br asupra comportării anodice a Sn în mediu alcalin 665

M. V. POPA

Influența unor tipuri de inhibitori pentru reducerea coroziunii fisurante sub tensiune 669

V. RUS și AL. CRĂINICEANU

Determinarea gaz cromatografică a unor insecticide organoclorurate și organofosforice 673

R. I. IATAN, M. RENERT, N. BOTEA

Metodă de calcul pentru flanșele cu nervuri teșite 678

SCURTE COMUNICĂRI

N. I. IONESCU și A. NICOLAU

Influența dopării cu iod asupra conductibilității de întuneric a ftalocianinei de cupru 684

GH. BALICA și H. PÂRVĂNESCU

O nouă metodă de dozare spectrofotometrică a vitaminei K_3 (menadiona) 685

I. IOSIF, M. BOZEȘANU și N. I. IONESCU

Metodă gaz-cromatografică de analiză a produșilor reacției de oxidare selectivă a izobutenei 686

● **Cronică 604** ● **Noutăți pe meridiane 687** ● **Documentare 694** ● **Recenzii 651, 683, 699, 700** ● **Brevete 614, 622, 625, 641, 655, 664, 668, 677**

COPERTA: Întreprinderea de medicamente, București. Aspect interior.

CONTENTS

S. RAŞEEV, SAYED EL KHARASHI
A Study on Naphta Hydrocracking (90—160°C Fraction) II. The Influence of Pressure, Mole Ratio H_2/Naphta and Choice of the Technological Regime 615

C. BUDEANU, T. IORGA, M. RUSAN, I. IORGA
The Synthesis and Antimicrobian Action of Some new 2-Hydroxi-4-Chlorebenzylhydrazones 619

GH. DĂNILĂ
The Synthesis of 2-thion-3-isonicotinoilamino-thiazolid -4-one 623

A. SPIRIDON, B. ALBRECHT, M. VINCZE, L. COBZARU, C. MUŢIU
A Study on the Products Resulting from the Polioxethylation of Ricinoleic Triglycericide 626

A. BLAGA, R. VLĂDEA, M. ZVER, M. SIMON
Esterification of Benzoic Acid with Ethyleneglycol and 1,2-Propyleneglycol 629

GH. MIHĂILĂ, V. ABABI, FL. VITAN
The Liquid-Vapour Equilibrium of the Diisopropylenic Ether-Monochlorebenzene System 632

S. I. BLEJOIU, P. ROTARU, AL. SZABO, I. BRAŞOVEANU, L. NISTOR, V. TEODORESCU, L. UNGUR, I.V. NICOLESCU
The Influence of the Calcination Regime on the Properties of the Fe-Cr Catalist used in the Conversion of Carbon Monoxide with Water Vapours 635

D. CISMARU, M. MOMIRLAN, D. CRIŞAN
A Structural Study of Titanium Oxidation at High Temperatures 642

T. SEGĂRCEANU, T. VELEA, M. VLĂDULESCU, A. CORNEA
Zirconium Extraction from Azotic Acid Solutions with Tri-u-Butyl-Phosphate in the Presence of Additions with Salting Action 645

ŞT. ZUCA, A. TUTELEA, R. COSTIN, M. OLTEANU
A Study Concerning the Chlorofluorinated Electrolytes used in the Electrolytic Refining of Aluminium 648

O. IORDACHE
A Polystochastic Model for Transfer in Porous Media 652

A. CUTCUTACHE
Programming Systems for the Simulation of Chemical Plant Functioning 656

V. LITEANU
A FORTRAN Algorythm and Programme for Calculating the Parameters of the Calibration Straight Line of Analytical Systems from Experimental Points Located Inside the Hyperbolic Confidence Band of the Calibration Straight Line 662

O. RADOVICI, B. POPESCU
The Effect of Br Ions on the Anodic Behaviour of Sn in Alkaline Medium 665

M.V. POPA
The Influence of Some Types of Inhibitors on the Reduction of Stress Corrosion Craching 669

V. RUS, AL. CRĂINICEANU
The Gas-Chromatographic Determination of Some Organochlorinated and Organophosphoric Insecticides 673

R.I. IATAN, M. RENERT, N. BOTEA
A Calculus Method for Flanges with Biased Ribs 678

BRIEF REPORTS

N. IONESCU, A. NICOLAU
The Influence of Iodine Doping on the Obscurity Conductibility of Copper Phtalocyanine 684

GH. BALICA, M. PĂRVĂNESCU
A New Spectrophotometric Determination Method of the K_3 Vitamin (Menadione) 685

I. IOSIF, M. BOZEŞANU, N. IONESCU
A Gas-Chromatographic Method for Analysing the Products of the Selective Oxidation Reaction of Isobutene 686

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, Calea Plevnei, nr. 139, Bucureşti, C.P. 2010, România
COVER: The Drugs Plant, Bucharest. Internal View

СОДЕРЖАНИЕ

С. РАШЕЕВ, САЙЕД ЗЛЬ КАРАШИ
Изучение гидрокрекинга бензина (фракция 90—160° С). 2. Влияние давления, мольного отношения H_2 рензин и выбор технологического режима 615

К. БУДЯНУ, Т. ИОРГА, М. РУСАН, И. ИОРГА
Синтез и противомикробное действие новых 2-гидрокси 4-хлорбензилгидразонов 619

Г. ДЭНИЛЭ
Синтез 2-тион-3-изоникотиноиламино-тиазолид-4-она 623

А. СПИРИДОН, Б. АЛЬБЕРХТ, М. ВИНЦЕ, Л. КОБЗАРУ, К. МУЦИУ
Изучение продуктов поученных при полиэтоксиляции рицинолеевой триглицериды 626

А. БЛАГА, Р. ВЛЭДЯ, М. ЗВЕР, М. СИМОН
Образование сложных эфиров бензойной кислоты этиленгликолем и 1,2-пропиленгликолем 629

Г. МИХЭИЛЭ, В. АБАБИ, ФЛ. ВИТАН
Равновесие жидкость-пар в системе диизопропиловый вый эфир — монохлорбензол 632

С. И. БЛЕЖОЮ, П. РОТАРУ, АЛ. СЗАБО, И. БРАШОВЕАНУ, Л. НИСТОР, В. ТЕОДОРЕСКУ, Л. УНГУР, а И. В. НИКОЛЕСКУ
Влияние режима озоления на свойства катализатора Fe-Cr для конверсии окиси углерода водяными парами. 635

Д. ЧИСМАРУ, М. МОМЫРЛАН, Д. КРИШАН
Структурное изучение окисления титана при высоких температурах 642

Т. СЕГЭРЧЕСКУ, Т. ВЕЛЯ, М. ВЛЭДУЛЕСКУ, А. КОРНЯ
Экстракция циркония из расствоов азотной кислоты три-*n*-бутилфосфатом в присутствии некоторых высаливающих примесей 645

СТ. ЗУКА, А. ТУТЕЛЯ, Р. КОСТИН, М. ОЛТЯНУ
Изучение хлорофторированных электролитов применяемых в электрохимической очищении алюминия 648

О. ЙОРДАКЕ
Полистохастическое моделирование переноса в пористых средах 652

А. КУТКУТАКЕ
Системы програми симулирования работы химических установок 656

В. ЛИТЯНУ
Алгоритм и фортрановская программа фортран для вычисления параметров калибровочной прямой аналитических систем из экспериментальных значений находящихся в гиперболической доверительной области калибровочной прямой 662

О. РАДОВИЧ, Б. ПОПЕСКУ
II. Влияние ионов Br на анодное поведение Sn в щелочной среде 665

М. В. ПОПА
Влияние некоторых типов ингибиторов разбедающей коррозии под напряжением 669

В. РУС, АЛ. КРЭЙНИЧАНУ
Газовохроматографическое определение некоторых органохлорированных и органофосфорных инсектицидов 673

Р. И. ЯТАН, М. РЕНЕРТ, Н. БОТЯ
Метод вычисления фланцев со скошенными ребрами 678

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

И. ИОНЕСКУ, А. НИКОЛАУ
Влияние допирования йодом на проводимость при темноте фталоцианина меди 684

Г. БАЛИКА, Х. ПЫРВЭНЕСКУ
Новый метод спектрофотометрического дозирования витамина К (менадион) 685

ИЛЯНА ИОСИФ, МЕЛАНИЯ БОЗЕШАНУ, Н. ИОНЕСКУ
Газовохроматрографический метод анализа продуктов Газовохроматографический метод анализа продуктов реакции селективного окисления изобутена 686

Желающие вступить в переписку с авторами могут обратиться по следующему адресу:
Revista de Chimie, Calea Plevnei, nr. 139, Bucureşti, C.P. 2010 România,
ОБЛОЖКА: Завод медикаментов, Бухарест,внутреныи вид.

INHALT

S. RAŞEEV, SAYED EL KHARASHI
Untersuchung der Hydrokrackung des Benzins (Fraktion 90—160°C). Einfluss des Druckes, des Molarverhältnisses H_2/Benzin und der Wahl der Betriebsbedingungen 615

C. BUDUEANU, T. IORGA, M. RUSAN, I. IORGA
Synthese und antimikrobielle Aktion einiger neuen 2-Hydroxi-4-chlorbenzoylhydrazone 619

GH. DĂNILĂ
Synthese des 2-Thio-3—Isonikotinoilamin- thiasolid-4-Ons 623

A. SPIRIDON, B. ALBRECHT, M. VINCZE, L. COBZARU, C. MUŢIU
Untersuchung der bei der Polyäthoxilierung des Rhyzinoleintriglyzerids anfallenden Produkte 626

A. BLAGA, R. VLĂDEA, M. ZVER, M. SIMON
Esterifizierung der Benzolsäure mit Äthylenglykol und 1,2-Propylenglykol 629

GH. MIHĂILĂ, V. ABABI, FL. VITAN
Flüssig-Dampf Gleichgewicht des Systems Diisopropyläther — Monochlorbenzol 632

S. I. BLEJOIU, P. ROTARU, AL. SZABO, I. BRAŞOVEANU, L. NISTOR, V. TEODORESCU, L. UNGUR, I.V. NICOLESCU
Einfluss des Kalzinierungsvorgangs auf die Eigenschaften des Fe-Cr-Katalysators für die Umwandlung des Kohlenoxyds mit Wasserdampf 635

D. CISMARU, M. MOMIRLAN, D. CRIŞAN
Gefügeuntersuchung der Titanoxydation bei hohen Temperaturen 642

T. SEGĂRCEANU, T. VELEA, M. VLĂDULESCU, A. CORNEA
Extraktion des Zirkoniums aus Salpetersäurelösungen mit Tri-n-Buthyl-Phosphat in Anwesenheit von Aussalzungszusätzen 645

ŞT. ZUCA, A. TUTELEA, R. COSTIN, M. OLTEANU
Untersuchung der in der elektrolytischen Raffinierung des Aluminiums verwendeten chlorfluorierten Elektrolyte 648

O. IORDACHE
Polystochastische Modellierung des Transfers în porösen Medien 652

A. CUTCUTACHE
Programmierungssysteme für die Betriebssimulation bei chemischen Anlagen 656

V. LITEANU
Algorithmus und FORTRAN-Programm für die Berechung der Parameter der Kalibrierungsgeraden analytischer Systeme, vom experimentellen Standpunkt, im Inneren des hyperbolischen Vertrauensbandes der Kalibrierungsgeraden 662

O. RADOVICI, B. POPESCU
Auswirkung der Br-Ionen auf das anodische Verhalten des Sn in alkalinem Medium. II 665

M. V. POPA
Einfluss einiger Inhibitorentypen auf die Einschränkung der unter Druck erfolgten Riss-Korrosion 669

V. RUS, AL. CRĂINICEANU
Gaschromatographische Bestimmung einiger organischchlorierte und organischphosphorische Insektizide 673

R. I. IATAN, M. RENERT, N. BOTEA
Berechnungsmethode für Flansch mit abgeschrengten Rippen 678

KURZREFERATE

N. I. IONESCU, A. NICOLAU
Einfluss der Iod-Dopierung auf die Dunkelleitfähigkeit des Kupferphthalozianins 684

GH. BALICA, H. PĂRVĂNESCU
Neues spektrophotometrisches Dosierungsverfahren des Vitamins K_3 (Menadion) 685

I. IOSIF, M. BOZEŞANU, N. I. IONESCU
Gaschromatographisches Analyseverfahren der bei der selektiven Oxydationsreaktion des Isobutens anfallenden Produkte 686

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, Calea Plevnei, nr. 139, Bucureşti, C.P. 2010, România

TITELBILD: Betrieb für arzneimittel, Bukarest Innenansicht

SOMMAIRE

S. RAŞEEV, SAYED EL KHARASHI
Etude sur l'hydrocraquage de l'essence (fraction 90—160°C). L'influence de la pression, du rapport molaire H_2/essence et la choix du régime technologique 615

C. BUDEANU, T. IORGA, M. RUSAN, I. IORGA
La synthèse et l'action antimicrobienne de quelques nouvelles 2-hydroxy-4-chlore-benzylhydrazones 619

GH. DĂNILĂ
La synthèse du 2-thion-3-isonicotinoilamino-thia-zoline-4-one 623

A. SPIRIDON, B. ALBRECHT, M. VINCZE, L. COBZARU, C. MUŢIU
Etude des produits résultés de la polyéthoxylation de la triglycéride ricinoléique 626

A. BLAGA, R. VLĂDEA, M. ZVER, M. SIMON
L'estérification de l'acide benzoïque avec de l'éthylèneglycol et du 1,2-propylèneglycol 629

GH. MIHĂILĂ, O. ABABI, FL. VITAN
L'équilibre liquide-vapeurs du système éther diisopropylénique-monochlorebenzène 632

S. I. BLEJOIU, P. ROTARU, AL. SZABO, I. BRAŞOVEANU, L. NISTOR, V. TEODORESCU, L. UNGUR, I.V. NICOLESCU
L'influence du régime de calcinage sur les propriétées du catalyseur Fe-Cr pour le changement de l'oxide de carbon avec de la vapeur d'eau 635

D. CISMARU, M. MOMÎRLAN, D. CRIŞAN
Etude structurale de l'oxydation du titanium à des températures élevées 642

T. SEGĂRCEANU, T. VELEA, M. VLĂDULESCU, A. CORNEA
L'extraction du zirconium des solutions d'acide azotique avec du tri-*n*-butylpohsphate en présence d'adjonctios à action salifiante 645

ŞT. ZUCA, A. TUTELEA, R. COSTIN, M. OLTEANU
Etude des électrolytes chloroflorurés utilisés dans le raffinage électrolytique de l'aluminium 648

O. IORDACHE
Le modelage polystochastique du transfert en milieux poreux 652

A. CUTCUTACHE
Système des programmes pour simuler le functionnement des installations chimiques 656

V. LITEANU
Algorythme et programme FORTRAN pour calculer la droite de calibrage des systèmes analytiques à partir des points expérimentaux se trouvant à l'intérieur de la bande de confiance hyperbolique de la droite de calibrage 662

O. RADOVICI, B. POPESCU
L'effet des ions de Br sur le comportement anodique du Sn en milieu alcalin 665

M.V. POPA
L'influence de certains types d'inhibiteurs sur la réduction de la corrosion de fissuration sous tension 669

V. RUS, AL. CRĂINICEANU
Détermination gaz-chromatographique de certains insecticides organochlorurés et organophosphoriques 673

R.I. IATAN, M. RENERT, N. BOTEA
Méthode de calcul pour les brides aux nervures biseautées 678

BRÈVES COMMUNICATIONS

N. IONESCU, A. NICOLAU
L'influence du dopage à l'iode sur la conductibilité d'obscurité du phtalocyanine de cuivre 684

GH. BALICA, H. PĂRVĂNESCU
Une nouvelle méthode de dosage spectrophotométrique de la vitamine K_3 (ménadione) 685

I. IOSIF, M. BOZEŞANU, N. I. IONESCU
Méthode gaz-chromatographique pour l'analyse des produits de la réaction d'oxydation sélective de l'isobutène 686

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, Calea Plevnei, nr. 139, Bucureşti, C.P. 2010, România

LA COUVERTURE: La fabrique de médicaments de Bucarest. Vue intérieure.

cronică

În ziua de 21 iunie 1978 a avut loc la ICECHIM în cadrul Festivalului Național „Cîntarea României" un simpozion tehnico-științific cu tema: „Coloranți de dispersie. Sinteză. Condiționare și aplicare. Stadiul actual și perspective".

Această manifestare organizată de Centrul de cercetări pentru coloranți s-a bucurat de participarea a peste 120 specialiști din cadrul Institutului central de chimie, din institute și centre de cercetări ale Ministerului Industriei Ușoare, institute de învățămînt superior din București, Timișoara și Iași, centrale industriale de specialitate din M.I.Ch. și M.I.U., combinate și întreprinderi care produc și utilizează coloranți de dispersie.

La simpozion au fost susținute 5 referate.

1. „Stadiul actual al cercetării în domeniul coloranților de dispersie și perspective".

2. „Aspecte ale aplicării tehnologiilor de sinteză pentru coloranții de dispersie. Experiența din fabricație".

3. „Experiențe și rezultate obținute la aplicarea coloranților de dispersie fabricați în țară".

4. „Rezultate obținute la vopsirea firelor poliesterice cu coloranți de dispersie fabricați în țară".

5. „Criterii de selecționare a coloranților de dispersie folosiți în amestec pentru vopsirea firelor poliesterice".

În referatul prezentat de ICECHIM Centrul de cercetări pentru coloranți (1) s-a arătat stadiul cercetării privind clasa coloranților de dispersie atît din punctul de vedere al tehnologiilor de sinteză cît și al problemelor de finisare și aplicare.

Au fost tratați pe larg factorii care determină calitatea produselor și s-a arătat orientarea cercetării în etapele următoare în scopul realizării unor produse de calitate superioară pe baza materiilor prime din țară.

În lucrarea prezentată de Uzina „Colorom"-Codlea (2) au fost tratate aspecte privind aplicarea tehnologiilor noi elaborate de specialiști din ICECHIM. S-au evidențiat factorii care determină calitatea produselor și modul în care Uzina „Colorom"-Codlea a intervenit pentru respectarea acestora.

Cercetătorii din cadrul Centrului de cercetări al industriei ușoare au prezentat rezultatele pe care le-au obținut la asimilarea coloranților de dispersie fabricați în țară, pe suporturi textile din fibre de poliester, triacetat, acetat, poliamidă și poliacrilonitril (3).

S-a arătat că aproximativ 80% din coloranții de dispersie folosiți de către centralele M.I.U. sînt de fabricație românească urmînd ca în cincinalul următor să se elimine complet importul.

În comunicarea prezentată de Combinatul de fibre sintetice-Iași (4) s-a arătat că acesta utilizează coloranții românești pentru realizarea majorității nuanțelor din cartela de culori a combinatului.

A fost prezentat efortul depus de specialiștii acestui combinat pentru sprijinirea industriei producătoare prin cercetarea condițiilor optime de aplicarea produselor pe fire texturate din poliester.

Pentru optimizarea sortimentului de coloranți de dispersie fabricați în țară în vederea extinderii posibilităților de realizare a nuanțelor de modă prin amestecuri tricromatice, Laboratorul de aplicare industrială a coloranților a prezentat o metodă care permite stabilirea posibilităților de combinare a coloranților de dispersie în funcție de concentrația și de viteza lor de vopsire (5).

Discuțiile purtate pe marginea referatelor prezentate au scos în evidență principalii factori din procesele de sinteză, condiționare și aplicare a coloranților de dispersie care contribuie la obținerea rezultatelor scontate. Totodată participanții la discuții au făcut o serie de propuneri în vederea optimizării fabricației și consumului acestor produse.

Ținînd seama de aspectele complexe pe care le prezintă atît fabricarea cît și aplicarea coloranților de dispersie s-au desprins o serie de concluzii:

— cercetarea coloranților de dispersie trebuie să țină seama de toate aspectele pe care le implică utilizarea lor la scară industrială în industria textilă și de fibre chimice;

— la dezvoltarea acestei clase de coloranți trebuie să se ia în considerație tendințele de dezvoltare a fibrelor copoliesterice, polipropilenice etc.;

— la fabricarea coloranților trebuie să se ia în considerație cerințele beneficiarilor privind diversificarea formelor comerciale de prezentare a coloranților de dispersie, prin fabricarea acestora și sub formă de pulberi atomizate;

— în domeniul cercetării coloranților de dispersie trebuie să se facă eforturi în vederea obținerii unor produse fluide cu stabilitate mai îndelungată la stocare și stabilitate termică corespunzătoare condițiilor de aplicare în industriile beneficiare;

— la aplicarea coloranților de dispersie trebuie să se țină cont de caracteristicile specifice acestei clase și să se creeze condițiile optime pentru folosire;

— avînd în vedere sarcinile comune care revin industriei chimice și industriei ușoare de reducere în continuare a importului de coloranți este necesar ca specialiștii celor două ministere să-și intensifice eforturile pentru realizarea acestui deziderat.

Pentru aceasta este necesară conjugarea eforturilor tuturor factorilor implicați în producerea și utilizarea coloranților, și anume: cercetarea și producția de coloranți; cercetarea și producția de fibre; cercetarea aplicativă și folosirea coloranților.

Considerînd că acest simpozion a constituit un valoros schimb de experiență și de păreri între specialiștii din țara noastră privind fabricarea și utilizarea coloranților de dispersie românești s-a propus ca să se organizeze de către Centrul de cercetări pentru coloranți un schimb de experiență asemănător pe tema: Coloranți cationici, cercetare, fabricație și utilizare.

GEORGETA RÎMNICEANU

Vizita de lucru a tovarășului Nicolae Ceaușescu la Întreprinderea de matrițe și piese de fontă pentru industria chimică din Odorheiu Secuiesc

Tovarășul Nicolae Ceaușescu, secretar general al Partidului Comunist Român, a făcut, în cursul zilei de 20 iunie a.c. o vizită de lucru în județele Harghita și Mureș.

Secretarul general al partidului a fost însoțit în această vizită de tovarășa Elena Ceaușescu, de tovarășii Manea Mănescu, Iosif Banc, Constantin Dăscălescu, Janos Fazekas, Teodor Coman.

Noua întîlnire a tovarășului Nicolae Ceaușescu cu cei ce muncesc și trăiesc pe aceste vechi meleaguri de cultură și civilizație ale patriei noastre a fost consacrată examinării și discutării la fața locului, împreună cu activul de partid și de stat, cu oamenii muncii, a felului în care se înfăptuiesc Programul și sarcinile elaborate de Congresul al XI-lea și de Conferința Națională ale partidului.

★

Locuitorii municipiului Odorheiu Secuiesc — prima localitate vizitată — au făcut o călduroasă și entuziastă primire tovarășului Nicolae Ceaușescu, într-o impresionantă demonstrație a unității trainice, exprimată prin gînd și simțire, a tuturor cetățenilor — români, maghiari — în jurul partidului, al secretarului general al partidului.

Aici a fost vizitată întreprinderea de matrițe și piese de fontă pentru industria chimică, una dintre cele mai moderne unități industriale de acest gen din țară, care și-a început de cîteva luni activitatea. Colectivul tinerei întreprinderi, constituit din muncitori, tehnicieni, ingineri — români și maghiari — a făcut o primire entuziastă secretarului general al partidului.

În întîmpinare se aflau Mihail Florescu, ministrul industriei chimice, membrii consiliului oamenilor muncii din întreprindere. Tinere muncitoare și un grup de șoimi ai patriei au oferit flori tovarășului Nicolae Ceaușescu, tovarășei Elena Ceaușescu.

În fața unei machete, directorul întreprinderii, ing. Ștefan Fabian, a prezentat activitatea actuală și perspectivele unității, care este chemată să satisfacă o serie de cerințe majore privind necesarul de matrițe, piese de schimb și utilaje tehnologice ale industriei noastre chimice. S-a subliniat că, acționîndu-se în spiritul istoricelor hotărîri ale Congresului al XI-lea și ale Conferinței Naționale ale partidului, colectivul de muncă este hotărît să realizeze pînă la finele actualului cincinal o producție suplimentară în valoare de 150 milioane lei.

Au fost vizitate apoi cîteva dintre sectoarele întreprinderii. În atelierul de prelucrări mecanice sînt expuse unele dintre piesele de schimb din import care au fost asimilate în întreprindere în răstimpul scurt care a trecut de la punerea în funcțiune, precum și produsele realizate pentru export, expoziție care constituie o grăitoare dovadă a talentului și măiestriei muncitorilor de aici. Din datele și cifrele furnizate rezultă că prin această acțiune colectivul întreprinderii din Odorheiu Secuiesc contribuie la obținerea unei economii anuale de 20 milioane lei-valută.

Secretarul general al partidului a apreciat eforturile oamenilor muncii din această unitate economică, pentru asimilarea unor produse moderne, de înaltă tehnicitate, subliniind necesitatea accelerării acestui proces, trecerii rapide la fabricații de serie.

În contextul acestui dialog de lucru, de examinare atentă a fiecărei laturi a producției și eficienței economice, tovarășul Nicolae Ceaușescu a recomandat să se dea prioritate dezvoltării producției de mecanică fină, fabricației de utilaje tehnologice complexe, de înaltă tehnicitate, care să valorifice superior resursele de materii prime și materiale. Totodată, s-a recomandat trecerea rapidă la tipizarea utilajelor și subansamblelor pentru industria chimică.

Tovarășul Nicolae Ceaușescu, tovarășa Elena Ceaușescu au semnat apoi în Cartea de onoare a întreprinderii: „Ne-a făcut o deosebită plăcere vizita în această nouă unitate industrială a țării. Felicităm călduros întregul colectiv pentru rezultatele obținute și vă urăm noi și tot mai importante succese în viitor.

Dorim tuturor muncitorilor, inginerilor și tehnicienilor, întregului personal al întreprinderii multă sănătate și fericire".

La sfîrșitul vizitei în această tînără și modernă unitate a avut loc o fructuoasă discuție, în cadrul căreia, apreciindu-se rezultatele bune obținute de colectiv, s-a subliniat necesitatea de a se lua măsuri pentru a se asigura, într-un timp cît mai scurt, atingerea parametrilor proiectați, precum și pentru diversificarea producției prin introducerea cît mai rapidă în fabricație a noilor produse cu tehnicitate ridicată.

Pe întregul traseu pînă în Piața „23 August", oamenii muncii din Odorheiu Secuiesc au dat glas sentimentelor lor de dragoste și recunoștință față de secretarul general al partidului ovaționînd îndelung.

Aici, în Piața „23 August", situată în centrul orașului, a avut loc adunarea la care au participat mii de oameni ai muncii din întreprinderi și instituții, de pe șantierele de construcții, precum și numeroși elevi.

În cuvîntarea rostită, tovarășul Nicolae Ceaușescu a subliniat:

„În dimineața acestei zile am vizitat aici, în Odorheiu Secuiesc, una din întreprinderile noi care și-a început doar de cîteva luni activitatea: este vorba de întreprinderea de matrițe care dă deja producție de înaltă calitate, constituind o realizare de seamă în municipiul dumneavoastră. Ne-a produs o deosebită impresie felul în care întregul colectiv de oameni ai muncii din această întreprindere a reușit să asigure, în cîteva luni, desfășurarea în bune condiții a producției. Cunosc și activitatea celorlalte întreprinderi din municipiu, pe care le-am vizitat cu alte prilejuri. Știu că și ele au obținut rezultate bune în primele luni ale acestui an. De aceea aș dori ca, pentru rezultatele bune dobîndite atît de întreprinderea vizitată, cît și de celelalte întreprinderi ale municipiului, de toți oamenii muncii din Odorheiu Secuiesc, să adresez tuturor cele mai calde felicitări și urări de noi și noi succese."

Toți cei prezenți la marea adunare de la Odorheiu Secuiesc au ovaționat într-o atmosferă de puternic entuziasm, de strînsă unitate, pentru Partidul Comunist Român, pentru Comitetul său Central, pentru secretarul general al partidului și președintele țării, tovarășul Nicolae Ceaușescu.

În semn de apreciere a meritelor deosebite și rodnicei activități pe tărîmul științei

Tovarășei Elena Ceaușescu i s-au conferit înalte titluri științifice britanice

Vizita de stat în Marea Britanie a tovarășului Nicolae Ceaușescu, președintele Republicii Socialiste România, și a tovarășei Elena Ceaușescu s-a constituit ca o nouă și pregnantă afirmare a politicii externe active și dinamice a României, pusă în slujba dezvoltării continue a prieteniei între popoare, a instaurării unui climat de pace și înțelegere în lume, polarizînd atenția milioanelor de oameni ai muncii de pe întreg cuprinsul țării.

Cu acest prilej, în cadrul unor ceremonii speciale, care au avut loc în ziua de 14 iunie a.c. la Institutul regal de chimie și la Politehnica Londrei centrale, tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu i s-au conferit înalte titluri științifice britanice, în semn de profundă prețuire pentru meritele sale deosebite ca om de știință. Considerația de care se bucură peste hotare personalitatea tovarășei Elena Ceaușescu și-a găsit o elocventă ilustrare în ultimii ani într-un mare număr de titluri ce i-au fost conferite de prestigioase foruri științifice din străinătate. Acum, alte foruri de reputație internațională omagiază pe această cale ampla sa activitate științifică.

Conferirea titlului de „Membru de onoare al Institutului regal de chimie"

În sala de consiliu a Institutului regal de chimie, împodobită cu drapelele de stat ale României și Marii Britanii, unde a avut loc ceremonia, s-au adunat înalți demnitari universitari, profesori, reprezentanți de seamă ai chimiei britanice, exponenți ai vieții publice. Printre cei de față se aflau doamna Sir Frank Hartley, vicecancelar al Universității din Londra, fost președinte al institutului, prof. Dorothy Hodgkin, laureat al Premiului Nobel, Sir William Harpham, director al Centrului pentru promovarea relațiilor dintre Marea Britanie și țările Europei răsăritene, David Crouch, membru al parlamentului.

La sosire, tovarășa Elena Ceaușescu este întîmpinată de președintele și de rectorul general al institutului, prof. Richard Norman și dr. Eric Parker, și de alți membri ai consiliului de conducere, care o salută cu cordialitate, adresîndu-i un cald bun venit.

Distinsa oaspete este condusă în sala de consiliu, unde îi sînt prezentate persoanele care asistă la ceremonie.

Este o deosebită cinste pentru mine, ca președinte al Institutului regal de chimie, să vă urez bun venit și, totodată, o mare plăcere pentru noi toți să vă

avem printre noi, ca membru în calitate de „Fellow" al acestui institut, a spus în cuvîntul său prof. Richard Norman.

Sînteți un distins om de știință, atît prin activitatea de cercetare, cît și prin rolul determinant în orientarea politicii științifice din România. Cunoaștem contribuția importantă adusă de dumneavoastră în domeniul chimiei macromoleculare, în special în polimerizarea izoprenilor, stabilizarea cauciucului sintetic și copolimerizare, lucrare care are meritul de a contribui la mai buna înțelegere a mecanismelor proceselor chimice, precum și la o eficiență sporită în ce privește folosirea chimiei în beneficiul omenirii.

De asemenea, cunoaștem rolul deosebit de important pe care îl aveți în dezvoltarea chimiei în România. În calitate de director general al Institutului central de chimie din București, orientați toată munca de cercetare și dezvoltare în domeniul chimiei, odată cu introducerea unei tehnologii avansate în industria chimică din România.

În cadrul unui domeniu mai larg, dumneavoastră, în calitate de membru al Biroului Consiliului Național pentru Știință și Tehnologie, împărțiți responsabilitatea în coordonarea politicii științifice și dezvoltarea tehnologiei.

Relațiile noastre de colaborare cu chimiștii din România nu au fost prea strînse, dar sperăm că acest lucru se va schimba ca urmare a vizitei dumneavoastră aici.

Exprimînd în continuare dorința ca între chimiștii din Marea Britanie și cei din România — cărora a rugat să li se transmită un salut — să fie stabilite legături strînse de colaborare, vorbitorul a arătat:

Institutul regal de chimie este onorat să vă primească. Sîntem cel mai cuprinzător institut profesional de știință din Marea Britanie și, în același timp, unul din cele mai vechi din lume. Institutul nostru a fost fondat în 1877, anul în care România a devenit națiune independentă.

Potrivit împuternicirilor ce ne-au fost acordate, avem responsabilitatea de a asigura pregătirea profesională a celor care doresc să devină chimiști.

Cînd acordăm titlurile de licențiat, membru deplin și membru cu înaltă și amplă calificare — „Fellow" — facem aceasta în semn de recunoaștere a integrității și profesionalității, a probității de practicieni chimiști, fie că lucrează în învățămînt, cercetare științifică, producție industrială sau în alte domenii ale chimiei, de care azi depind tot mai multe tehnologii de bază.

Este o mare onoare pentru noi — a încheiat președintele institutului — să vă acordăm titlul de „Fellow" al Institutului regal de chimie și să vă prezentăm Diploma de „Fellow" împreună cu Certificatul de chimist autorizat.

În aplauzele celor prezenți, tovarășei Elena Ceaușescu i se înmînează diploma prin care i se acordă titlul de „Fellow" — cel mai înalt titlu al acestei prestigioase instituții — și Certificatul de chimist autorizat, precum și un înscris special prin care se marchează în mod solemn vizita sa la institut.

Distinsa oaspete este invitată să semneze Declarația solemnă, prin care membrii institutului se angajează „să respecte prevederile Cartei de constituire și ale actelor normative ce decurg din ea, să exercite cu cinste profesiunea de chimist și să facă totul pentru menținerea demnității și bunului mers al institutului".

În aplauzele îndelungate ale asistenței, a luat apoi cuvîntul tovarășa Elena Ceaușescu.

Cuvîntul tovarășei Elena Ceaușescu

Stimate domnule președinte,

Doamnelor și domnilor,

Sînt deosebit de bucuroasă pentru faptul că am prilejul să fiu oaspete al Institutului regal de chimie, să mă întîlnesc cu dumneavoastră, membrii acestui reputat for științific al Marii Britanii, și să vă transmit, cu această ocazie, un cald mesaj de salut din partea oamenilor de știință din România, a tuturor chimiștilor și cercetătorilor români.

Doresc să vă mulțumesc călduros pentru primirea deosebit de cordială pe care mi-ați rezervat-o, pentru hotărîrea de a-mi conferi titlul de membru al institutului și Diploma de chimist recunoscut, precum și pentru cuvintele dumneavoastră de apreciere. Consider toate acestea ca o cinstire adusă științei românești, ca o expresie a stimei și prețuirii dintre oamenii de știință români și britanici, a bunelor relații de prietenie și colaborare dintre țările și popoarele noastre.

Sînt cunoscute rolul important al institutului dumneavoastră în ansamblul vieții științifice britanice, aportul său valoros la progresul chimiei moderne, fapt care i-a adus un binemeritat renume internațional.

Coincidența face, domnule președinte, ca anul 1877, cînd a fost fondat acest institut de prestigiu, să fie anul cînd poporul român, după lupte seculare, și-a cîștigat independența.

Prin bogata sa activitate desfășurată pe parcursul celor peste o sută de ani de existență, Institutul regal de chimie a adus o contribuție deosebită la atestarea și consacrarea unui mare număr de oameni de știință și cercetători chimiști, dintre care unii sînt astăzi laureați ai Premiului Nobel. Faptul că industria chimică britanică a cunoscut și cunoaște o puternică dezvoltare, situîndu-se pe unul din primele locuri din lume, se datorește într-o mare măsură contribuției pe care cercetarea științifică din domeniul chimiei a adus-o la dezvoltarea acestei ramuri de importanță hotărîtoare pentru promovarea progresului tehnic, pentru creșterea gradului de civilizație și bunăstare.

Edificînd orînduirea socialistă, România acordă o importanță de prim ordin dezvoltării și modernizării industriei, agriculturii și celorlalte sectoare, făuririi unei economii moderne pe baza aplicării largi a celor mai noi cuceriri ale științei și tehnicii. În acest scop, acordăm o atenție deosebită activității de

cercetare. Au fost create și dezvoltate un mare număr de unități de cercetare și institute științifice centrale, corespunzătoare principalelor ramuri economice și, îndeosebi, a celor de vîrf — cum sînt electronica, chimia, fizica și altele — s-au organizat academii de științe specializate pe domenii. Coordonarea acestei activități de către Consiliul Național pentru Știință și Tehnologie asigură îndreptarea forțelor de cercetare spre sectoarele de bază, hotărîtoare pentru dezvoltarea în ritm înalt a economiei și creșterea, pe această bază, a nivelului general de viață și civilizație al poporului.

În cadrul programului de dezvoltare în ritm înalt a producției industriale, industria chimică cunoaște o creștere de peste 16 la sută anual, superioară ritmului celorlalte ramuri industriale.

În ce privește activitatea de cercetare în domeniul chimiei, în România ea este organizată în cadrul Institutului central de cercetări chimice. Orientată în deplină concordanță cu cerințele actuale și de perspectivă ale societății românești, cercetarea în domeniul chimiei pune pe prim plan valorificarea superioară a resurselor naționale de materii prime. O atenție deosebită acordăm petrochimiei, domeniu unde avem o bogată tradiție, România fiind printre primele țări din lume care au trecut, cu mai bine de 100 de ani în urmă, la exploatarea țițeiului.

Cercetătorii din domeniul chimiei sînt dornici să colaboreze și să conlucreze tot mai larg cu colegii lor din alte țări în soluționarea unor probleme importante pe care le ridică progresul științei în această ramură vitală pentru dezvoltarea și modernizarea oricărei economii. Sînt de acord cu dumneavoastră, domnule președinte, că pînă acum relațiile dintre chimiștii români și britanici nu au fost prea strînse — și doresc să-mi exprim convingerea că vizita pe care o facem astăzi în Marea Britanie, acordurile ce se vor încheia vor stimula puternic colaborarea științifică și tehnică româno-britanică. În acest cadru, dorim ca și între oamenii de știință și cercetătorii din Institutul regal de chimie al Marii Britanii și Institutul central de cercetări chimice din România să se dezvolte relații tot mai strînse de colaborare și schimb de informații. Personal, consider distincțiile pe care mi le-ați acordat astăzi și ca o obligație de a acționa pentru întărirea colaborării româno-britanice pe tărîmul cercetării chimice, al științei în general.

Cred că sînt și în asentimentul dumneavoastră afirmînd că în condițiile de astăzi, cînd numeroase probleme vitale pentru întreaga omenire își așteaptă soluționarea, sînt mai necesare ca oricînd întărirea conlucrării dintre oamenii de știință și intensificarea schimburilor științifice între popoare, astfel ca toate națiunile să poată beneficia pe deplin de cele mai noi cuceriri ale geniului uman. Oamenii de știință sînt profund interesați ca roadele activității lor să servească bunăstării și fericirii popoarelor, și nu distrugerii și războiului. Din păcate, așa cum s-a relevat și la actuala sesiune a Adunării Generale a Organizației Națiunilor Unite, în lume sînt cheltuite fonduri uriașe — de peste 400 miliarde dolari anual — pentru înarmări, iar un important potențial științific continuă să fie utilizat în domeniul fabricării de mijloace de distrugere în masă. Această realitate nu poate să nu stîrnească o profundă îngrijorare în rîndurile popoarelor. Avem datoria să acționăm ca pretutindeni știința, cuceririle geniului uman să servească omului, bunăstării și fericirii sale, să slujească păcii și progresului întregii umanități. Aceasta este astăzi cea mai înaltă și cea mai nobilă îndatorire și răspundere a oamenilor de știință de pretutindeni.

Oamenii de știință români sînt hotărîți să facă totul pentru a contribui în modul cel mai activ la cauza colaborării și înțelegerii între națiuni, a păcii și securității în lume.

Ne exprimăm deplina convingere că între oamenii de știință din România și Marea Britanie se vor dezvolta contacte tot mai largi și o colaborare tot mai rodnică, în slujba progresului popoarelor noastre, a cauzei păcii și civilizației.

Cu această convingere, încheiez, urîndu-vă, încă o dată, dumneavoastră, întregului colectiv al Institutului regal de chimie, tuturor slujitorilor științei din țara dumneavoastră, mult succes și multe satisfacții în întreaga activitate.

Vă mulțumesc pentru atenție.

★

În încheierea ceremoniei, se servește o cupă de șampanie. Tovarășa Elena Ceaușescu se întreține cordial cu cei prezenți.

La plecare, mulțumindu-i pentru prezența sa în mijlocul chimiștilor britanici și adresîndu-i încă o datu felicitzri pentru titlul conferit, președintele institutului o roagă pe distinsa oaspete să transmită cele mai bune urări chimiștilor din România. Tovarășa Elena Ceaușescu adresează, la rîndul său, calde urări chimiștilor britanici, reafirmînd speranța în dezvoltarea continuă a colaborării cu colegii lor din România.

Conferirea titlului de „Profesor Honoris Causa" al Institutului politehnic din Londra centrală

Ziua de 14 iunie a.c. a consemnat în viața Politehnicii Londrei centrale un eveniment deosebit: pentru prima dată s-a acordat unei personalități din străinătate titlul de Profesor Honoris Causa, cinste ce a revenit unei reprezentante de seamă a științei românești, tovarășa Elena Ceaușescu. Este încă un omagiu ce i se aduce pentru contribuția sa deosebită la dezvoltarea și extinderea activităților științifice.

La sediul facultăților pentru construcții, arhitectură și planificare urbanistică și pentru știința conducerii din cadrul Institutului politehnic, în întîmpinarea distinsei oaspete au venit președintele Consiliului guvernatorilor, Walter Oakley, rectorul insti-

tutului, Colin Adamson, prorectorul Terence Burlin, numeroşi alţi membri ai consiliului profesoral purtînd roba tradiţională. Se aflau de faţă Lloyd-Jones, ministrul adjunct al educaţiei şi ştiinţei, Louis Bondy, preşedintele Comitetului pentru învăţămîntul superior al Consiliului Marii Britanii, alte persoane oficiale, precum şi Randy Fields, preşedintele Uniunii studenţeşti.

Gazdele adresează tovarăşei Elena Ceauşescu un cald salut şi o roagă să accepte să facă o scurtă vizită în cîteva din încăperile modernului centru universitar.

După ce trece prin marele hol de la intrare, împodobit în semn de atenţie deosebită cu tablouri şi scoarţe româneşti, se vizitează o sală unde sînt expuse desene aristice, executate de studenţi cu ajutorul computerelor. Apoi, gazdele fac o succintă prezentare a preocupărilor politehnicii londoneze, a modului în care se desfăşoară procesul de învăţămînt.

În continuare, în Salonul albastru, în prezenţa unui numeros auditoriu, are loc ceremonia decernării titlului de Profesor Honoris Causa. Se intonează Imnul de Stat al Republicii Socialiste România.

A luat cuvîntul John Webb, conferenţiar principal la Politehnica Londrei centrale. În semn de omagiu, vorbitorul, care a stat cîtva timp în România, în cadrul schimburilor bilaterale pe plan ştiinţific universitar, şi-a rostit alocuţiunea în limba română. Adresînd un călduros bun venit tovarăşei Elena Ceauşescu, el şi-a exprimat încrederea că vizita efectuată la politehnica londoneză va duce la întărirea legăturilor dintre popoarele britanic şi român şi, în mod deosebit, la întărirea legăturilor existente cu Institutul politehnic din Bucureşti, Academia „Ştefan Gheorghiu" şi Universitatea din Bucureşti.

Împărtăşim convingerea — a continuat vorbitorul — că schimbul reciproc de cunoştinţe şi experienţă dintre cadrele universitare reprezintă o contribuţie importantă la dezvoltarea activităţii lor. Mai mult decît atît, aceasta duce la o înţelegere mai bună între popoare. Cunosc din experienţa şederii mele în ţara dumneavoastră că popoarele român şi britanic au multe lucruri comune, multe interese comune.

Politehnica Londrei centrale — a relevat John Webb — a fost înfiinţată în scopul de a crea oportunităţi de studiu pentru făurarii de lucruri frumoase ai Londrei. Fiind o instituţie profund implicată în procesul de educaţie şi învăţămînt pentru muncitori, precum şi pentru cadrele de conducere şi intelectuali în domeniul ştiinţei şi al artei, ne este cu atît mai plăcut şi ne simţim cu atît mai onoraţi să vă salutăm astăzi aici.

Vă invităm să acceptaţi, împreună cu stima noastră pentru realizările dumneavoastră ca om de ştiinţă şi ca membru al Biroului Consiliului Naţional pentru Ştiinţă şi Tehnologie al Republicii Socialiste România, titlul de Profesor Honoris Causa al Politehnicii Londrei centrale.

A luat apoi cuvîntul rectorul institutului, Colin Adamson, care a subliniat: Reuniunea de astăzi ne oferă o ocazie deosebit de plăcută. Politehnica Londrei centrale urmează să acorde investitura primului său profesor de onoare din afara Regatului Unit. Se cuvine ca o asemenea primă ocazie să aibă o semnificaţie deosebită, să fie marcată în mod corespunzător şi să evoce nu numai realizări personale, ci şi relaţiile noastre speciale. Avem asemenea legături, a arătat vorbitorul, cu două institute din România — Academia „Ştefan Gheorghiu" şi Institutul politehnic din Bucureşti. Raporturile politehnicii noastre cu Academia „Ştefan Gheorghiu" durează de multă vreme şi mulţi specialişti români în domeniul tehnicilor de conducere au urmat Facultatea de ştiinţă a conducerii din cadrul politehnicii noastre. Unii dintre noi am făcut vizite oficiale în România, alţii — mai puţin oficiale, dar cu toţii ne-am bucurat de o ospitalitate excepţională. În mod corespunzător au sporit şi posibilităţile noastre de a cunoaşte România. Discutăm o sferă largă de teme cu prietenii şi colegii noştri români, au avut loc multe schimburi şi acţiuni de colaborare, iar altele sînt în stadiu de proiect. Avem acum privilegiul de a saluta pe prima doamnă a României, absolventă a Institutului politehnic din Bucureşti.

Britanicii ţin mult la independenţa lor şi, prin urmare, respectă şi admiră independenţa altora. Faptul că poporul român şi-a putut crea o cultură în Dacia şi, apoi, şi-a putut-o dezvolta şi cultiva timp de două milenii de luptă împotriva forţelor externe este un record fără egal. Daco-romanii, ca şi populaţia Britaniei romane, au fost în situaţia de a face faţă, aşa cum au putut, invaziilor care au urmat după prăbuşirea Imperiului roman. În Dacia Traiană, poporul român a supravieţuit prin secole amare, păstrîndu-şi limba şi baza de existenţă în Principatele Valahia, Moldova şi Transilvania. Dacă renumita măiestrie românească în domeniul relaţiilor internaţionale şi al diplomaţiei datorează ceva istoriei, atunci trebuie neapărat să ne referim la remarcabilul fapt al menţinerii integrităţii României, în ciuda celor 450 de ani de dominaţie străină, pînă la mijlocul secolului al XIX-lea pentru Valahia şi Moldova şi pînă în 1918 în cazul Transilvaniei. Într-adevăr, „românul nu piere", iar astăzi este o mare satisfacţie de avea aici, la Londra, o solie a României.

În continuarea ceremoniei, prof. Terence Burlin, prorectorul Politehnicii Londrei centrale, a prezentat expunerea de motive în baza cărora s-a propus ca tovarăşa Elena Ceauşescu să fie declarată Profesor Honoris Causa. El s-a referit pe larg la meritele ştiinţifice ale tovarăşei Elena Ceauşescu, „unul dintre absolvenţii cei mai distinşi ai Institutului politehnic din Bucureşti". Încheindu-şi studiile ca inginer chimist, a arătat vorbitorul, doamna Ceauşescu a început, cu multă distincţie, să cerceteze domeniul vast, nesfîrşit, al chimiei organice, ulterior conferindu-i-se titlul de doctor în ştiinţe al politehnicii bucureştene. Acesta nu a fost decît începutul unei cariere de cercetare deosebit de productive în dificilul domeniu al chimiei polimerilor. Stabilizarea cauciucurilor, îmbunătăţirea calităţii materialelor plastice şi a polimerilor, prin înţelegerea fundamentală a structurii lor, au contribuit nu numai la cunoaşterea acestor macromolecule, ci au găsit şi multe aplicaţii utile.

Contribuţiile sale într-o sferă vastă de probleme i-au adus binemeritate recompense. În timp ce pentru noi — a continuat vorbitorul — este prima dată cînd omagiem un om de ştiinţă străin în poli-

tehnica noastră, pentru doamna Ceaușescu aceasta este una dintre numeroasele distincții primite. Membru de onoare al Institutului american al chimiștilor, membru activ al Academiei de științe din New York, membru corespondent al Academiei din Atena și membru de onoare al Societății Internaționale de Chimie Industrială, profesor onorific al Universității naționale de inginerie din Peru, titlurile de Doctor Honoris Causa al universităților din Argentina, Mexic, Filipine, Iran — sînt doar exemple din această listă.

Vorbitorul s-a ocupat apoi pe larg de activitatea bogată pe plan politic și obștesc a tovarășei Elena Ceaușescu, ca și de calitățile sale deosebite de mamă și pedagog, care și-a îndrumat pe toți cei trei copii să studieze fizica și matematica, ceea ce, a spus el, constituie un alt aspect demn de laudă.

În baza tuturor acestor considerente, prorectorul a cerut în încheiere ca tovarășei Elena Ceaușescu să-i fie acordată calitatea de Profesor Honoris Causa al politehnicii londoneze.

În aplauzele celor prezenți, președintele Consiliului guvernatorilor, Walter Oakley, înmînează tovarășei Elena Ceaușescu diploma de Profesor Honoris Causa.

Ia apoi cuvîntul tovarășa Elena Ceaușescu, alocuțiunea sa fiind viu aplaudată.

Cuvîntul tovarășei Elena Ceaușescu

Domnule președinte,
Domnule rector,
Doamnelor și domnilor,

Permiteți-mi să încep prin a vă mulțumi în modul cel mai cordial pentru hotărîrea de a-mi acorda titlul de Profesor Honoris Causa al Politehnicii Londrei centrale, pentru calda manifestare colegială, pentru cuvintele de apreciere rostite la adresa României, a poporului meu.

Toate acestea le consider, stimați colegi, ca o expresie a prețuirii și cinstirii învățămîntului și științei românești, ca o manifestare a sentimentelor de stimă ce și le nutresc reciproc oamenii de știință și cultură români și britanici.

Îmi face o deosebită plăcere să vizitez Politehnica Londrei centrale, să vă adresez dumneavoastră, cît și profesorilor și studenților, un călduros salut din partea mea, a tuturor slujitorilor învățămîntului și științei din România.

În România este cunoscută și apreciată activitatea acestei vechi și renumite instituții de învățămînt britanic, care a adus o contribuție de seamă în formarea cadrelor tehnice de specialitate pentru economie și știință, a dat Angliei și lumii întregi oameni de știință și cultură de renume mondial.

Doresc să menționez și eu cu multă satisfacție relațiile bune de colaborare și contactele tot mai largi dintre Politehnica Londrei centrale și Poli-

tehnica din București și Academia „Ștefan Gheorghiu". Aceste relații, care au dus la o mai bună cunoaștere, la schimburi de experiență între institutele noastre, se înscriu în cursul ascendent al colaborării româno-britanice în domeniile economic, tehnic, științific și cultural, în întărirea conlucrării pentru înfăptuirea securității europene, pentru soluționarea problemelor complexe ale lumii de astăzi într-un mod democratic, în interesul asigurării independenței și suveranității tuturor statelor, al colaborării și păcii în lume.

Într-adevăr, popoarele român și britanic au întreținut din cele mai îndepărtate timpuri raporturi prietenești și se poate spune că la aceasta a contribuit și faptul că țările noastre sînt continuatoarele unor vechi tradiții de civilizație, printre care și a celei romane.

Trăim într-o epocă cînd învățămîntul și știința au un rol tot mai important în progresul popoarelor, în ridicarea bunăstării lor materiale și spirituale, cînd revoluția tehnico-științifică cunoaște o amplă și puternică dezvoltare. Este deci necesar ca între oamenii de știință să existe o strînsă legătură de colaborare și intensificare a schimbului de informații în scopul îmbogățirii continue a cunoașterii celor mai noi cuceriri ale geniului uman.

În realizarea noii orînduiri sociale, a societății socialiste multilateral dezvoltate, România pune la baza întregii sale activități de dezvoltare economico-socialu cele mai noi cuceriri ale științei și tehnicii moderne. Acordăm o atenție deosebită formării cadrelor tehnice și de altă specialitate pentru toate domeniile, fiind convinși că numai astfel vom realiza în bune condiții obiectivele de dezvoltare și modernizare a României socialiste. În acest scop alocăm fonduri însemnate pentru dezvoltarea tehnico-materială a învățămîntului.

În acest cadru, un rol de seamă îl joacă Politehnica din București, care, ca și politehnica dumneavoastră, a luat ființă cu mai bine de un secol în urmă.

În desfășurarea învățămîntului din țara noastră pornim de la necesitatea unității strînse dintre învățămînt, cercetare și producție, ca factor determinant al creării unor cadre cu înaltă pregătire teoretică și practică, cu un larg orizont cultural, în stare să soluționeze problemele complexe ale dezvoltării economice și sociale a țării noastre.

Avînd în vedere dezvoltarea impetuoasă a științei și tehnicii mondiale, noi considerăm că un bun specialist în învățămînt și cercetare nu se mai poate mulțumi doar cu cunoștințele dobîndite la absolvirea facultății. De aceea am organizat un sistem de reciclare, de reîmprospătare periodică a cunoștințelor tuturor cadrelor corespunzător cerințelor noi pe care le ridică mersul înainte al științei și tehnologiei moderne.

V-ați referit, domnule rector, la faptul că britanicii țin mult la independența lor și, totodată, respectă și admiră independența altora. Și poporul român, care mai bine de patru secole a dus lupte grele pentru apărarea ființei proprii și pentru independență, prețuiește mult independența și suveranitatea, este hotărît să facă totul pentru a trăi liber și a fi stăpîn pe destinele sale. De altfel, în epoca pe care o trăim se afirmă tot mai puternic voința popoarelor de a fi stăpîne pe bogățiile naționale, pe destinele proprii, de a-și asigura dezvoltarea liberă și independentă. Se poate spune că numai pe baza respectării suveranității fiecărei națiuni se pot asigura conlucrarea dintre popoare, soluționarea problemelor multiple pe calea tratativelor pașnice, o pace trainică în lume. Viața arată că dezvoltarea economiei, științei, tehnicii și culturii, însești civilizația și bunăstarea popoarelor nu se pot asigura decît într-un climat de pace și colaborare între națiuni.

Împreună cu toate popoarele, oamenii din învățămînt și din știință au o mare răspundere, de a acționa pentru oprirea cursei înarmărilor, pentru dezarmarea generală, și în primul rînd pentru dezarmarea nucleară, pentru a pune minunatele cuceriri ale științei și cunoașterii umane în serviciul popoarelor, al bunăstării, libertății și fericirii lor.

Doresc să afirm că statul și poporul român dezvoltă relațiile de prietenie și colaborare cu toate popoarele lumii, cu forțele înaintate, progresiste de pretutindeni, fac totul pentru o pace trainică și durabilă în lume. În acest context îmi exprim convingerea că relațiile dintre poporul român și poporul britanic vor cunoaște o dezvoltare continuă — pe tărîm economic, cultural, științific și tehnic — în folosul reciproc, că vizita pe care o efectuăm în țara dumneavoastră va da un impuls mai puternic colaborării și cooperării româno-britanice în toate domeniile de activitate, înscriindu-se, totodată, ca o contribuție de seamă la cauza prieteniei, păcii și securității în Europa și în întreaga lume.

În încheiere, vă mulțumesc încă o dată pentru titlul ce mi l-ați acordat și îmi exprim dorința ca o delegație a politehnicii dumneavoastră să viziteze instituții similare de învățămînt din România.

Vă urez dumneavoastră, tuturor profesorilor și studenților din învățămînt, realizări și satisfacții tot mai mari în activitatea ce o desfășurați.

Vă mulțumesc pentru atenție.

★

În continuare are loc o recepție oferită în cinstea oaspetei, în timpul căreia tovarășa Elena Ceaușescu se întreține în mod cordial cu numeroșii participanți.

Înainte de plecare se vizitează unul din laboratoarele Facultății de construcții, arhitectură și sistematizare urbanistică, unde se testează materiale de construcții, inclusiv cele folosite la exploatările de petrol din Marea Nordului și unde, totodată, studenții execută lucrări practice.

În încheierea vizitei, tovarășa Elena Ceaușescu este salutată din nou cu căldură de conducerea institutului, primește încă o dată felicitări pentru înaltul titlu decernat. Tovarășa Elena Ceaușescu își reafirmă dorința statornicirii unei colaborări cît mai largi între profesorii și oamenii de știință din România și colegii lor britanici. Numeroșii studenți aflați pe esplanada din fața facultății aplaudă îndelung.

* * *

Telegrame de felicitare adresate tovarășei Elena Ceaușescu pentru înaltele titluri academice conferite cu prilejul vizitei în Marea Britanie

Oamenii muncii din patria noastră au urmărit cu dragoste și deosebită satisfacție prestigioasa activitate desfășurată, în timpul acestei vizite, de tovarășa Elena Ceaușescu, eminent reprezentant al științei românești contemporane. Aprecierile la adresa muncii sale pline de dăruire pe tărîmul științific, care și-au găsit expresia în conferirea unor înalte distincții academice — titlul de „Fellow", acordat de Institutul regal de chimie, și cel de Profesor Honoris Causa, acordat pentru prima dată unei personalități științifice din străinătate de către Politehnica Londrei centrale — au umplut de legitimă mîndrie inimile milioanelor de cetățeni ai României socialiste.

Sentimentele de prețuire și aleasă stimă ale întregului nostru popor au fost exprimate în emoționante telegrame transmise tovarășei Elena Ceaușescu de numeroase organizații de partid și de femei, colective din institute de cercetare și învățămînt superior, personalități din domeniul științei, culturii și artei, de alți oameni ai muncii.

TELEGRAMA MINISTERULUI INDUSTRIEI CHIMICE

Extras

Alăturîndu-se numeroaselor titluri cu care însemnate foruri științifice din întreaga lume au încununat activitatea dumneavoastră de cercetare, noile distincții reprezintă implicit o recunoaștere a valorii științei românești. Constituie pentru noi un motiv de o deosebită satisfacție și legitimă mîndrie, faptul că această unanimă recunoaștere internațională este adresată personalității ce conduce cercetarea științifică în chimia românească, al cărei rol în dezvoltarea industriei chimice este determinant.

TELEGRAMA INSTITUTULUI CENTRAL DE CHIMIE

Extras

Înaltul titlu de Profesor Honoris Causa acordat pentru prima dată unei personalități științifice străine, precum și titlul de „Fellow" al Institutului regal de chimie reprezintă o nouă și importantă recunoaștere a meritelor dumneavoastră științifice, a activității prodigioase desfășurate pe tărîm științific, precum și pentru afirmarea pe plan mondial a gîndirii tehnice românești. Vă rugăm să ne permiteți să ne exprimăm și cu această ocazie sentimentele de profund respect și prețuire pe care vi le purtăm, recunoștința pentru munca neobosită, competența științifică, dragostea și grija cu care îndrumați institutul nostru și ne angajăm să ne mobilizăm întreaga capacitate pentru a ne spori contribuția la dezvoltarea industriei chimice românești.

brevete

ANTIADEZIV PENTRU USCĂTOARELE DE CAUCIUC
BREVET R.S.R. Nr. 62929

Invenţia se referă la un antiadeziv folosit la uscătoarele cu benzi pentru latexuri de cauciuc, cum ar fi cauciucul butadienstirenic (alfa-metilstirenic), butadienacrilonitrilic, răşini butadienstirenice etc.

Pentru a asigura nelipirea cauciucului brut pe părţile metalice ale uscătorului, fără impurificare cu substanţe inactive, antiadezivul este constituit din polietilenglicol cu masa moleculară 800—4000, sub formă de emulsie apoasă cu 20% substanţă activă, care se pulverizează pe părţile metalice ale uscătorului în proporţie de 1% polietilenglicol, faţă de cauciuc. Antiadezivul, conform invenţiei, prezintă avantajul că este uşor accesibil. El evită lipirea polimerului pe părţile componente ale uscătorului, fără impurificarea produsului.

Dosar nr.: 76 660
Data înregistrării: 16.11.1973
Data publicării: 30.01.1987

Int. Cl²: C 10 M 1/06
Titular: Combinatul petrochimic — Borzeşti

PROCEDEU DE EXTRAGERE A ALCALOIDULUI CITIZINĂ DIN PLANTA LABURNUM ANAGYROIDES MEDICK
BREVET R.S.R. Nr. 63234

Se descrie un procedeu pentru extragerea, izolarea şi purificarea alcaloidului citizină din seminţele plantei *Laburnum Anagyroides* Medick — salcîm galben —, utilizat ca analeptic respirator şi pentru combaterea fumatului.

Seminţele măcinate pînă se obţine o pulbere fină se umectează cu alcool etilic de 80°, conţinînd acid clorhidric. După o îmbibare de 4—6 ore, amestecul se extrage în percolator pînă la epuizare, apoi se distilează alcoolul, se diluează cu apă şi se filtrează. Alcaloidul se precipită cu reactiv Mayer, se tratează cu sulfură de sodiu, în mediu acid, pentru îndepărtarea mercurului sub formă de sulfură mercurică. Din filtrat, citizina se izolează prin scuturare cu cloroform şi precipitare cu eter de petrol, după care se usucă.

Procedeul prezintă următoarele avantaje:
— duce la randamente crescute;
— este uşor de realizat;
— produsul are o bună puritate.

Dosar nr.: 87 563
Data înregistrării: 25.04.1974
Data publicării: 20.02. 1978

Int. Cl²: A 61 K 35/78
Titular: Întreprinderea de medicamente „Terapia" Cluj-Napoca

LUBRIFIANT PENTRU UNGEREA MAŞINILOR AUTOMATE DE FASONARE A ARTICOLELOR DE STICLĂRIE
BREVET R.S.R. Nr. 63444

Invenţia se referă la un lubrifiant destinat ungerii maşinilor automate pentru turnarea articolelor de sticlă cu deschidere largă (pahare, borcane etc.)

Lubrifiantul descris este constituit din următorii componenţi (părţi în greutate): 98,0 — 99,7 ulei mineral solventat din ţiţei naftenic cu o viscozitate de 4,5 — 6°E, la 50 °C şi punct de congelare de circa —30 °C; 0,1 — 1,0 oleină tehnică; 0,1 — 0,5, aditiv compus dintr-un amestec de ester de trietanolamină cu amida acidului oleic şi 0,1—0,5 negru de fum de canale.

Lubrifiantul prezintă următoarele avantaje:
— prin descompunere nu rezultă noxe;
— nu se produc deformaţii ale sticlei în timpul suflării;
— se aplică uşor prin pulverizare;
— lubrifiantul nu aderă la sticlă, ci ajută la detaşarea acesteia de formă;
— răcirea articolelor de sticlă are loc progresiv, reducînd considerabil rebuturile.

Dosar nr.: 75 020
Data înregistrării: 04.06. 1973
Data publicării: 30.01. 1978

Int. Cl²: C 03 B 39/00
C 10 M 1/54
Titular: Combinatul petrochimic Teleajen, Ploieşti.

PRODUSE COSMETICE PENTRU ÎNGRIJIREA PĂRULUI
BREVET R.S.R. Nr. 63396

Invenţia se referă la produse cosmetice pentru îngrijirea părului, şi anume la şampoane şi la loţiuni de păr.

Aceste produse sînt constituite din 2—20% hidrolizat colageno-cheratinic, 0,3—2% compoziţie de parfumare, 10—80% apă distilată, 0,01—0,001% colorant şi 0—10% agent tensioactiv amfoter, 0—40% lauriletersulfat de sodiu, 0—20% lauriletersulfat de sodiu şi sulfosuccinat de sodiu, 0—1% lanolină fluidă.

Datorită compoziţiei deosebite a hidrolizatului colagenocheratinic, produsele cosmetice preparate conform invenţiei au un spectru larg de acţiune, şi anume previn şi înlătură mătreaţa, nu permit degresarea avansată a părului produsă de detergenţi, protejează firul de păr, dîndu-i suplete şi luciu natural.

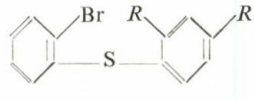
Dosar nr.: 82 685
Data înregistrării: 27.06.1975
Data publicării: 28.02.1978

Int. Cl²: A 61 K 7/50
Titular: Intreprinderea de produse cosmetice „Miraj" Bucureşti.

DERIVAŢI AI DIFENILSULFURILOR
BREVET R.S.R. Nr. 63347

Invenţia se referă la derivaţi ai difenilsulfurilor, produse ce pot fi utilizate la prepararea de compuşi heterociclici cu azot şi sulf.

Produsele descrise au formula generală:



în care *R* reprezintă o grupă nitro, amino, formilamino sau acetilamino şi sînt substanţe solide, cristaline, de culoare galbenă sau albă, solubile în dimetilformamidă, acetonă sau nitrobenzen, mai greu solubile în alcanoli inferiori. Punctele de topire ale produselor descrise sînt cuprinse între 114 şi 196°C.

Dosar nr.: 81 363
Data înregistrării: 07.08.1973
Data publicării: 20.02.1978

Int. Cl²: C 07 C 149/34
C 07 C 149/42
Titular: Întreprinderea de medicamente „Terapia", Cluj-Napoca.

▲ ▲ ▲

SERGIU RAȘEEV
SAYED EL KHARASHI

Studiul hidrocracării benzinei (fracțiunea 90—160°C)

II. Influența presiunii, a raportului molar H_2/benzină și alegerea regimului tehnologic *

D.C. 665.621:66.192

A continuation of our previous study [1], this paper concerns the effect of both pressure and mole ratio factors of the hydrocracking of naphta at different conditions. This paper also represents a selection of the optimum technological operation conditions in case of both without recirculation and with complete recirculation for obtaining primary materials for petrochemicals, LPG and light gasoline of high octane number.

În continuarea lucrării anterioare [1] sînt examinate influențele presiunii, ale raportului molar H_2/benzină asupra performanțelor procesului de hidrocracare a benzinei [2—7] și alegerea regimului tehnologic. Aparatura, modul de lucru, materia primă și catalizatorul folosit au fost descrise în lucrarea precedentă [1].

Influența presiunii

Studiul influenței presiunii asupra procesului de hidrocracare a benzinei a fost efectuat pe baza rezultatelor prezentate într-o lucrare anterioară (fig. 2—19), [1], la două valori ale presiunii, 60 și 80 at, în condițiile menținerii constante a celorlalți parametri. S-au luat în considerație temperaturile de 380, 420 și 450°C, rapoartele H_2/benzină de 5/1 și 10/1, toate pentru viteza volumară de 1 h^{-1}.

Pe baza datelor prezentate în prima parte a articolului [1], se deduc următoarele:

— conversia în C_1—C_5 (fig. 2 și 6) prezintă o ușoară creștere cu mărirea presiunii, această creștere fiind de aproximativ 2,1% la temperatura de 380°C, de 2,5% la 420°C și de 2,6% la 450°C. Valorile se păstrează aproximativ constante pentru toate vitezele volumare de alimentare;

— din figurile 2, 4, 6 și 8, se observă că presiunea are un efect de accentuare a hidrocracării în gaze ușoare C_1—C_2, proporția acestora crescînd cu mărirea presiunii. Creșterea se datorează extinderii timpului de contact și este de aproximativ 19,7% pentru condițiile descrise anterior, cu excepția temperaturii de 420°C, la care creșterea este ceva mai mică;

— față de creșterea conversiei totale și a conversiei în C_1—C_2, mărirea presiunii determină scăderea conversiei în C_3. Această scădere este de 23,9% la 380°C, de 23,8% la 420°C și de 32,4% la 450°C, pentru creșterea presiunii de la 60 la 80 at (fig. 4 și 8);

— asupra conversiei în LPG (C_3—C_4), mărirea presiunii determină creșterea conversiei cu 5—10%, la raportul molar de 5/1, față de 1,5— 3%, la raportul molar de 10/1 (fig. 2, 4, 6 și 8);

— la temperatura de 420°C, creșterea presiunii determină mărirea proporției de nC_4 cu 17,8%, iar la temperatura de 450°C această creștere este de 20,7% (fig. 5 și 9). Asupra proporției de iC_4, creșterea presiunii nu are un efect sensibil, de asemenea, proporțiile de n și iC_5 variază foarte puțin cu presiunea;

— gradul de izomerizare, reprezentat prin raportul $iC_4 + iC_5/nC_4 + nC_5$, scade constant pentru diferite temperaturi, odată cu mărirea presiunii (fig. 10—13).

Urmărind efectele presiunii asupra principalelor clase de hidrocarburi care compun produsul lichid C_{6+}, reprezentate grafic în figurile 14—17, [1] se poate aprecia:

— concentrațiile de hidrocarburi parafinice (n + + *izo*) scad cu mărirea presiunii, ca urmare a intensificării reacțiilor de rupere secundară. Concomitent, raportul *izo*/normal parafine scade, presiuni mai mari defavorizînd izomerizarea;

— concentrația hidrocarburilor aromatice suferă o scădere de 23% la 380°C, la mărirea presiunii de la 60 la 80 at., probabil datorită creșterii timpului de contact (fig. 14 și 16);

— concentrația de hidrocarburi naftenice scade cu 6,4% pentru temperatura de 380°C (fig. 14 și 16), ceea ce se poate explica prin intensificarea reacțiilor de rupere care se amplifică la creșterea timpului de contact.

Creșterea presiunii are un efect defavorabil asupra valorii cifrei octanice a produsului lichid C_5 și C_6, prin scăderea sa cu două unități (fig. 18 și 19).

Influența raportului molar H_2/benzină

Influența raportului molar H_2/benzină s-a studiat la două valori ale acestuia: 5/1 și 10/1, ceilalți parametrii fiind menținuți constanți. Pe baza rezultatelor prezentate în figurile din lucrarea [1], se observă următoarele:

— creșterea raportului molar de la 5/1 la 10/1 determină scăderea nesemnificativă a conversiei totale în C_1—C_5. Scăderea conversiei este de 1,2% la 380°C 0,5% la 420°C și 1,4% la 450°C (fig. 2 și 4);

* Nota I a apărut în Rev. Chim. **29**, nr. 6, 1978.

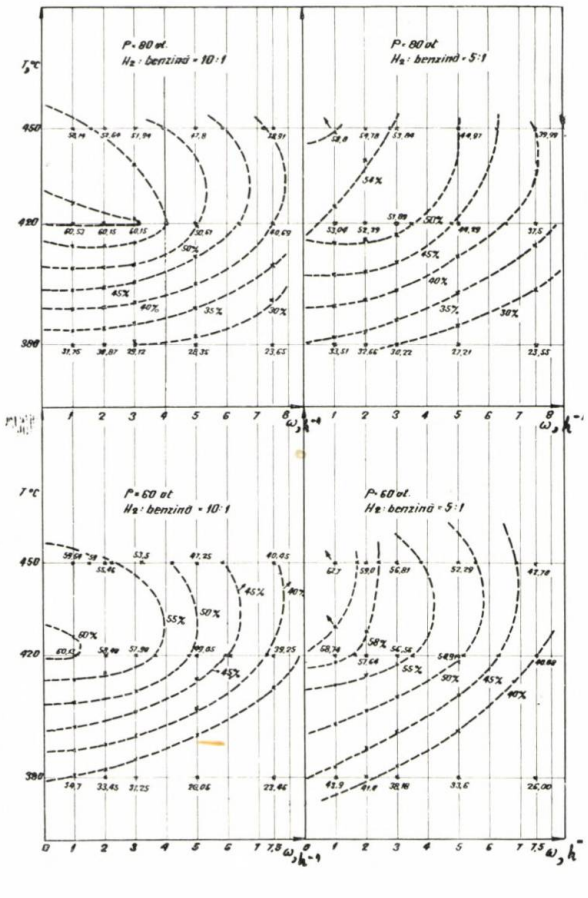


Fig. 20. Stabilirea condițiilor optime de lucru pentru obținerea conversiei maxime în LPG.

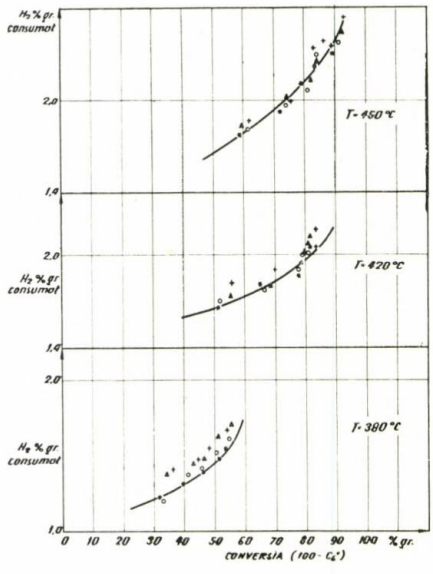


Fig. 22. Consumul de hidrogen în reacția de hidrocracare fără recirculare:

* 60 at., raport 10/1, Δ — 80 at., raport 10/1, 0 — 60 at, raport 5/1, + — 80 at., raport 5/1.

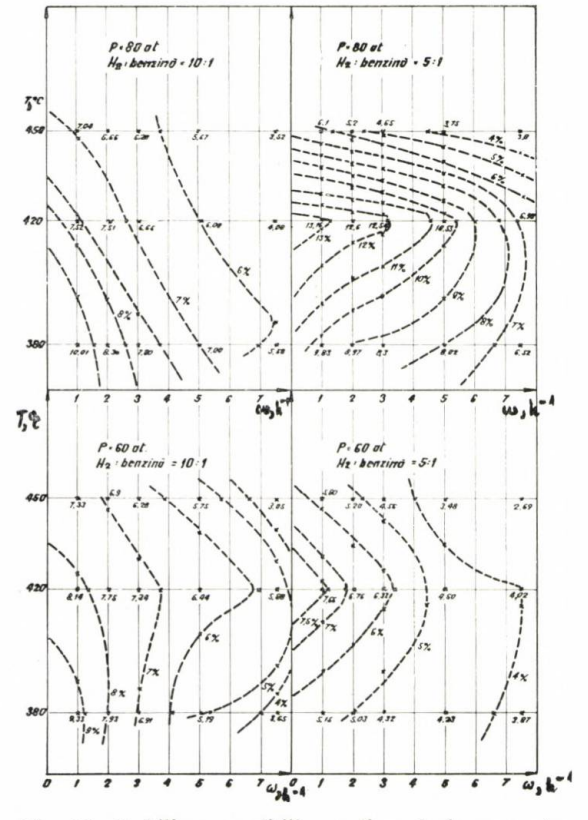


Fig. 21. Stabilirea condițiilor optime de lucru pentru obținerea conversiei maxime în iC_5.

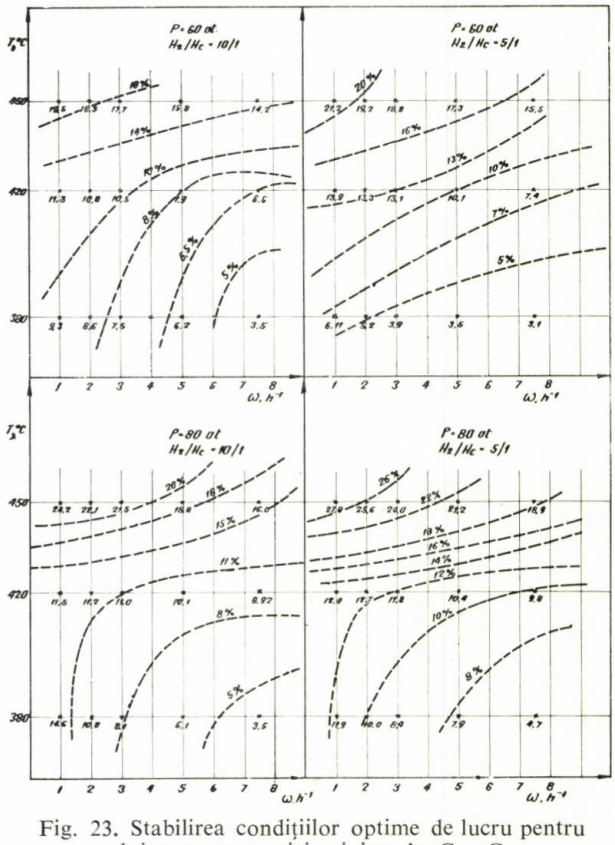


Fig. 23. Stabilirea condițiilor optime de lucru pentru obținerea conversiei minime în C_1—C_2.

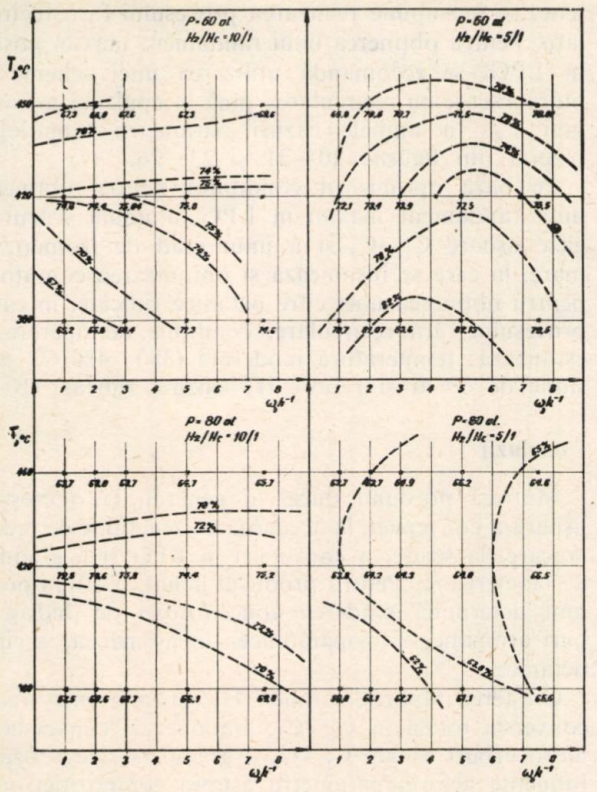


Fig. 24. Stabilirea condițiilor optime de lucru pentru obținerea conversiei maxime în LPG, în cazul recirculării.

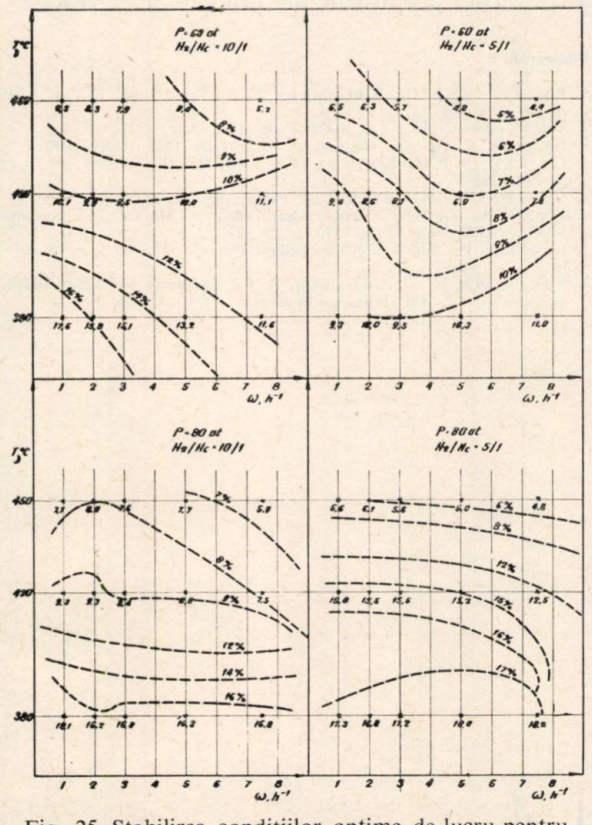


Fig. 25. Stabilirea condițiilor optime de lucru pentru obținerea conversiei maxime în iC_5, în cazul recirculării.

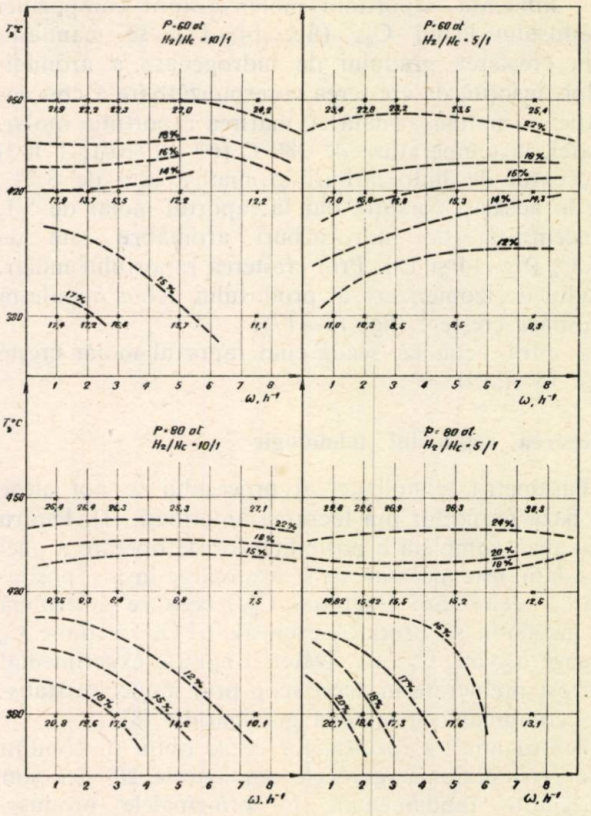


Fig. 26. Stabilirea condițiilor optime de lucru pentru obținerea conversiei minime în C_1—C_2, în cazul recirculării.

— hidrocracarea în gaze ușoare C_1—C_2 scade odată cu mărirea raportului molar (fig. 2, 4, 6 și 8). Scăderea, determinată de reducerea timpului de contact, este diferită pentru diverse experimentări, dar se încadrează în limita a 1—3%;

— asupra fracțiunii C_3, creșterea raportului molar are de asemenea o influență defavorabilă, exceptînd temperatura de 420°C (fig. 2, 4, 6 și 8);

— din figurile 3, 5, 7 și 9, se remarcă influența defavorabilă a raportului molar asupra conversiei în iC_4, aceasta scăzînd sensibil cu mărirea raportului molar. În ceea ce privește conversia în nC_4, se constată o influență mică a raportului molar: creșteri ușoare sau obținerea unor valori foarte apropiate pentru ambele rapoarte molare;

— conversia în LPG scade odată cu creșterea raportului molar. Influența acestuia asupra conversiei în LPG reprezintă cumulul influențelor asupra conversiei în hidrocarburi ușoare $C_3 + C_4$ (fig. 2, 4, 6 și 8);

— asupra conversiei în iC_5, raportul molar are o influență favorabilă, observîndu-se o ușoară creștere a conversiei determinată de mărirea raportului molar. În același timp, conversia în nC_5 crește vizibil, probabil ca urmare a diminuării reacțiilor de cracare (fig. 3, 5, 7 și 9);

— în ceea ce privește influența raportului molar asupra gradului de izomerizare, creșterea sa are un efect negativ, în sensul scăderii gradului de izomerizare (fig. 10 și 13);

— influența raportului molar asupra compoziției produsului lichid C_{6+} (fig. 14—17), se manifestă prin creșterea gradului de hidrogenare a aromaticelor, însoțită de creșterea corespunzătoare a concentrației de naftene, odată cu mărirea raportului molar. Astfel, la temperatura de 380°C (60 at, 10/1, 1 h^{-1}) procentul de hidrocarburi aromatice este de 8,2%, iar în aceleași condiții, dar la raportul molar de 5/1, concentrația de hidrocarburi aromatice este de 10,8% (fig. 14 și 15). Prin creșterea raportului molar, gradul de izomerizare al produsului lichid manifestă o ușoară creștere (fig. 14—17);

— cifra octanică scade cînd raportul molar crește (fig. 18 și 19).

Alegerea regimului tehnologic

Parametrii tehnologici ai procesului se pot alege pe baza graficelor din lucrarea anterioară [1]. Pentru o analiză completă a posibilităților de operare a unei instalații, este necesar să se examineze însă și posibilitățile recirculării fracțiunii C_{6+}, ceea ce determină ca instalația să producă exclusiv LPG, fracțiune C_5 și gaze ușoare, C_1—C_2. Datele obținute experimental au fost prelucrate în acest scop prin modelare statistică combinată cu metoda gradientului [8].

Pentru analiza rezultatelor ce se obțin în condiții fără recirculare, în graficele din figurile 20—23, sînt prezentate randamentele în principalele produse, LPG și C_5, consumul de H_2 și producția de gaze C_1—C_2.

În graficele din figurile 24—26 sînt prezentate aceleași randamente în condițiile recirculării pînă la epuizarea fracțiunii C_{6+}, calculate pentru aceeași instalație. Hidrogenul consumat în acest caz crește proporțional cu cantitatea de recirculat C_{6+}. Avînd în vedere că zona de reacție este aceeași, rezultă o diminuare a cantităților de materie primă prelucrată, proporțională cu mărirea conversiei.

Din aceste figuri privind regimul tehnologic global și modificarea acestuia în funcție de necesități tehnologice, rezultă că obținerea unui randament satisfăcător în LPG, a unei fracțiuni C_5—C_6 cu o cifră octanică ridicată și a uneia C_{7+} concentrată în naftene, se presupune realizarea procesului fără recirculare. Pentru obținerea unui randament maxim posibil în LPG, se recomandă utilizarea unei scheme de hidrocracare cu recircularea pînă la epuizare a fracțiunii C_6. În ambele cazuri parametrii tehnologici rezultă din figurile 20—21 și 23—26.

Pe baza optimizării condițiilor pentru obținerea unui randament maxim în LPG, a unuia scăzut în gaze ușoare C_1—C_2 și a unui grad de izomerizare mare, la care se însumează și optimizarea condițiilor pentru obținerea unei cifre octanice ridicate, în cazul procesului fără recirculare, condițiile de operare se estimează: temperatură moderată (380—420°C), presiune de 60 at și raport H_2/benzină ridicat (10/1).

Concluzii

Mărirea presiunii duce, în general, la o creștere ușoară a conversiei, la accentuarea reacțiilor de hidrocracare, la scăderea conversiei în LPG și a gradului de izomerizare. Pentru produsul lichid, mărirea presiunii determină scăderea concentrației de hidrocarburi aromatice și izoparafinice, de asemenea, a cifrei octanice.

Creșterea raportului molar H_2/benzină, micșorează conversia totală în C_1—C_5, diminuează conversia în hidrocarburi ușoare C_1—C_2 și gradul de izomerizare. Influența acestui parametru asupra compoziției produsului lichid este minoră.

Pe baza studiului de optimizare realizat se pot estima condițiile de lucru în vederea variației dorite a conversiei și a distribuției produselor de reacție.

Bibliografie

1. Rașeev, S. și El Kharashi, S. A., Rev. Chim. **29**, nr. 6, 1978, p. 501
2. Watkins, C. H., ș.a., UOP Proc. Div. Apr. 1975.
3. Bridge, A. G. ș.a., Oil Gas J., 73, nr. 20, 1975, p. 94—100.
4. Grișko, S. P. și Karapetianț, M. H., Him. Prom., nr. 4, 1967, p. 286—288.
5. Bridger, G. W., Chem. Eng. Progr., 53, nr. 1, 1972, p. 38—41.
6. Hahn, A. V., The Petrochemical Industry: Market and Economics, McGraw-Hill, New York, 1970, p. 19—27.
7. Klein, J. P., Erdöl u. Kohle Erdgas-Petroch., **23**, nr, 2, 1970, p. 84—86.
8. Suciu, Gh. C. și Țunescu, R. C., Ingineria prelucrării hidrocarburilor, vol. 2, Ed. tehnică, București, 1974, p. 654.

CONSTANTIN BUDEANU
TOMA IORGA
MIRCEA RUSAN
IULIAN IORGA

Sinteza și acțiunea antimicrobiană a unor noi 2-hidroxi-4-clorbenzoilhidrazone

D.C. 547. 288. 3: 615. 777/.779

The authors synthesize a range of of 14 new hydrazones by condensation with aldehydes of the hydrazide of *p*-chlor-*e*-hydroxybenzoic acid determining their structure on basis of chemical analysis and I R spectral analysis. From the „in vitro" biological tests the authors found that the majority of sinthetised hydrazones exert an important inhibiting action on *Staphylococus aureus, Bacillus cereus and Sarcina lutea.*

În lucrările anterioare [1—14], B u d e a n u C. a sintetizat o serie de hidrazone noi și a constatat că acestea prezintă indici terapeutici favorabili în tratamentul tuberculozei pe animale de experiență.

În altă lucrare [15], I o r g a T. a obținut din reacția hidrazidei acidului 2-hidroxi-4-clorbenzoic cu izotiocianații noi 1-aciltiosemicarbazide-4-substituite, pe care le-a ciclizat, pe de o parte, la 5-mercapto-1, 2, 4-triazoli, iar pe de altă parte la 5-arilamino-1, 3, 4-tiadiazoli și a constatat că aceste trei serii de compuși exercită o acțiune antilevurică, tuberculostatică și citostatică.

Gruparea funcțională —C(O)—NH—N=C—, conținînd un atom de hidrogen mobil și electroni neparticipanți în orbitalii *p* ai atomului de oxigen și ai celor doi atomi de azot, precum și două duble legături, dintre care una în gruparea carbonilică, iar alta în cea azometinică, este susceptibilă de a reacționa cu o serie de reactanți și în același timp manifestă o acțiune complexantă față de unii cationi metalici.

Reactivitatea grupării respective, precum și particularitățile structurale ale restului acid imprimă hidrazonelor respective o activitate farmacodinamică interesantă de a fi studiată pentru a se trage concluzii referitoare la corelația dintre structura chimică și acțiunea biologică.

Astfel, într-o lucrare recentă [16] B u d e a n u și colab. au sintetizat o serie de hidrazone și au constatat că unele din ele exercită o acțiune citostatică asupra tumorilor experimentale.

Luînd în considerare cele menționate, în această lucrare autorii și-au propus să sintetizeze o serie de hidrazone noi, derivate de la hidrazida acidului 2-hidroxi-4-clorbenzoic, în vederea studierii acțiunii antimicrobiene.

Partea experimentală

În acest scop, prin condensarea, în mediu de alcool etilic, la fierbere, a hidrazidei acidului 2-hidroxi-4,

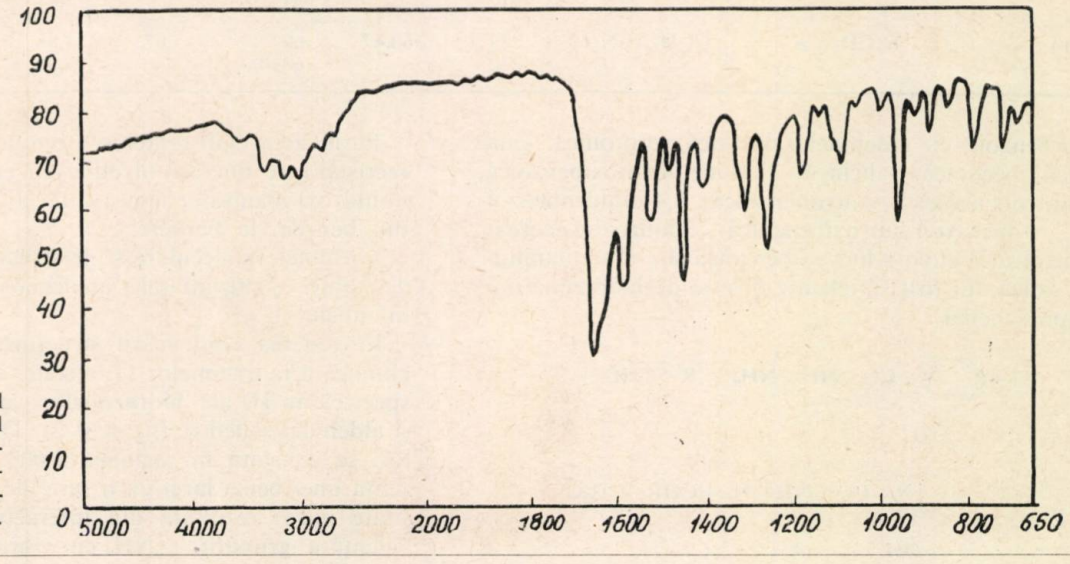
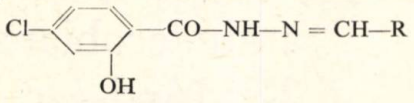
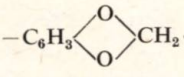


Fig. 1. Spectrul în IR al 2-hidroxi-4-clorbenzoil-hidrazona aldehidei benzoice.

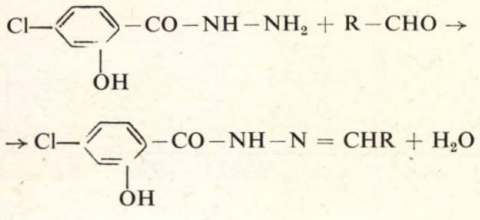
Tabelul 1

FORMULE MOLECULARE ŞI DATE ANALITICE ALE 2—HIDROXI-4-CLORHIDRAZONELOR 1—14



Nr. crt.	R	Formula moleculară	Date analitice						
			punct de topire °C	C,%		H,%		N,%	
				calculat	găsit	calculat	găsit	calculat	găsit
1	$-CH_2-CH_2-CH_3$	$C_{11}H_{13}ClN_2O_2$	179—180	54,66	54,30 54,79	5,83	5,91 5,74	11,59	11,75 11,71
2	$-CH=CH-CH_3$	$C_{11}H_{11}ClN_2O_2$	234—235	55,35	55,72 55,68	4,64	4,84 4,78	11,73	11,96 14,88
3	$C_6H_5-CH=CH-$	$C_{16}H_{13}ClN_2O_2$	235—236	63,06	62,92 62,88	4,34	4,02 4,10	9,61	9,94 9,44
4	C_6H_5-	$C_{14}H_{11}ClN_2O_2$	256	61,20	61,56 61,58	4,03	4,00 3,96	10,19	10,08 10,24
5	$-C_6H_4-OH.\ o$	$C_{14}H_{11}ClN_2O_3$	291—293	57,83	58,04 57,90	3,81	3,70 3,80	9,63	9,87 9,92
6		$C_{15}H_{11}ClN_2O_4$	241—243	56,52	56,33 56,58	3,47	3,18 3,24	8,79	8,60 8,52
7	$-C_6H_4-NO_2\cdot m$	$C_{14}H_{10}ClN_3O_4$	149—150	52,62	52,40 52,53	3,15	3,01 3,28	13,14	13,12 13,25
8	$-C_6H_4-NO_2\cdot p$	$C_{14}H_{10}ClN_3O_4$	287	52,52	52,76 53,02	3,15	3,81 3,95	13,14	13,22 13,30
9	$-C_6H_3(OH)_2\cdot m,p$	$C_{14}H_{11}ClN_2O_4$	271—273	54,92	54,83 54,72	3,61	3,45 3,50	9,13	9,29 9,18
10	$-C_6H_4-OCH_3\cdot p$	$C_{15}H_{13}ClN_2O_3$	268—270	58,92	58,58 58,82	4,28	4,09 4,18	9,16	9,27 9,47
11	$m CH_3O-C_6H_3(-)-OH\cdot p$	$C_{15}H_{13}ClN_2O_4$	233—234	56,17	56,43 56,38	4,08	4,19 4,02	8,73	8,90 8,72
12	$m HO-C_6H_3(-)-OCH_3\cdot p$	$C_{16}H_{13}ClN_2O_2$	235—236	56,17	55,88 55,76	4,08	4,01 3,90	8,73	8,57 8,69
13	$m C_2H_5O-C_6H_3(-)-OH\cdot p$	$C_{16}H_{15}ClN_2O_4$	210—212	57,40	57,01 57,23	4,51	4,30 4,41	8,36	8,12 8,29
14	$-C_6H_4-N(CH_3)_2\cdot p$	$C_{16}H_{16}ClN_3O_2$	239—240	60,47	60,72 60,40	5,07	4,88 4,90	13,22	13,48 13,20

clorbenzoic cu aldehidele: butirică, crotonică, cinamică, benzoică, salicilică, 3, 4-metilendioxibenzoică, *m*-nitrobenzoică, *p*-nitrobenzoică, 3,4-dihidroxibenzoică, 3-metoxi-4-hidroxibenzoică, 3,hidroxi-4-metoxibenzoică, 3-etoxi-4-hidroxibenzoică şi *p*-dimetilaminobenzoică, au fost sintetizate o serie de hidrazone noi, după schema:



Purificarea substanţelor obţinute s-a făcut prin recristalizare din alcool etilic cu excepţia hidrazonei *m*-hidroxi-*p*-anisaldehidei, care a fost recristalizată din benzen, la fierbere.

Formulele moleculare şi de structură, temperaturile de topire şi rezultatele analizelor sînt consemnate în tabelul 1.

În vederea confirmării structurii stabilite pe cale chimică a hidrazonelor sintetizate, au fost înregistrate spectrele în IR ale hidrazonelor: aldehidei benzoice şi aldehidei salicilice (fig. 1 şi 2). Din analiza spectrelor, se constată în regiunea 2 600—3 300 cm^{-1} prezenţa unei benzi largi cu o serie de maxime de intensitate mică, rezultată din interacţiunea vibraţiei de valenţă a grupării —NH cu vibraţia de valenţă a

Tabelul 2

SPECTRUL ANTIMICROBIAN

GERMENI TESTAȚI	Termostatare la 37°C	Proba mg/ml.	1			2			3			4			5			6			7			8			9			10			11			12			13			14			MARTOR
			1	0,50	0,25	1	0,50	0,25	1	0,50	0,25	1	0,50	0,25	1	0,50	0,25	1	0,50	0,25	1	0,50	0,25	1	0,50	0,25	1	0,50	0,25	1	0,50	0,25	1	0,50	0,25	1	0,50	0,25	1	0,50	0,25	
Staphilococcus aureus	24		+	+	+																								+	+	+											+
	48		+	+	+																								+	+	+											+
Bacillus cereus	24		+	+	+																								+	+	+											+
	48		+	+	+																								+	+	+											+
Sarcina lutea	24		+	+	+										+																											+
	48		+	+	+										+	+								+	+				+	+												+

— nedezvoltare
— + dezvoltare slabă
+ dezvoltare bună

hidroxilului fenolic, care la rîndul lui este implicat în legătură de hidrogen cu oxigenul carbonilic.

La 1630—1610 cm^{-1}, apare banda caracteristică grupei CO.

Banda de absorbție datorită vibrației de valență a grupei —C—Cl apare la 760—780 cm^{-1}.

Este posibilă apariția legăturilor de hidrogen între hidrogenul hidroxilic din poziția orto și oxigenul carbonilic din restul de hidrazidă, prin faptul că se realizează un ciclu de șase atomi, care este stabil.

Este interesant că în cazul hidrazonei derivate de la aldehida salicilică poate apărea o nouă punte de hidrogen, între hidrogenul oxidrilic și atomul de azot din gruparea hidrazonică, prin faptul că se realizează un ciclu de șase atomi stabil.

Analiza spectrală confirmă pe deplin structura hidrazonelor propuse pe baza analizei chimice.

Testarea activității antimicrobiene

Activitatea antimicrobiană „in vitro" a celor patrusprezece hidrazone nou sintetizate a fost testată față de: *Staphylococcus aureus, Bacillus cereus* și *Sarcina lutea*.

Testarea activității asupra germenilor patogeni menționați s-a făcut în soluții de diferite concentrații în dimetilformamidă, în așa fel încît prin adăugarea unui mililitru din această soluție în 30 ml mediu de cultură, geloză topită, să se obțină concentrații de 1, 0,50 și 0,25 mg/ml.

S-au repartizat mediile ce conțin diferite concentrații din substanțele de testat în eprubete sterile înclinate și s-au însămînțat suspensii microbiene de concentrație 1/100, care au fost preparate în prealabil pe culturi de 18 ore la 37°C.

Menționăm că includerea substanțelor în mediul de cultură și sterilizarea acestora la 115—120°C nu alterează compoziția chimică a lor. Această afirmație se bazează pe verificarea punctelor de topire a fiecărei substanțe, care în cazul nostru sînt mai mari de 180°C.

Solventul care s-a adăugat mediului odată cu substanțele respective, în cantitate de 0,33—0,58 ml, nu influențează dezvoltarea florei microbiene.

După 24 și 48 ore de termostatare, s-a făcut interpretarea rezultatelor, care sînt înscrise în tabelul 2.

Din testările efectuate s-a constatat că hidrazonele aldehidelor crotonică, cinamică, benzoică, *m*-nitrobenzoică, cu piperonal, vanilină, izovanilină, etilvanilină și *p*-dimetilaminobenzaldehidă sînt active la toate concentrațiile (0,25, 0,50, 1 mg/ml).

Hidrazonele aldehidelor salicilică, *p*-anisică și *p*-nitrobenzoică sînt active numai la concentrații de 1 mg/ml, iar hidrazona aldehidei butirice este inactivă la toate concentrațiile.

Concluzii

— S-a sintetizat un număr de patrusprezece hidrazone prin condensarea hidrazidei acidului 4-clor-2-hidroxibenzoic în mediul etanol la fierbere, cu o serie de aldehide.

— S-au înregistrat spectrele de absorbție în IR la o serie de hidrazone sintetizate și s-au confirmat pe această cale structurile propuse pe baza analizelor chimice.

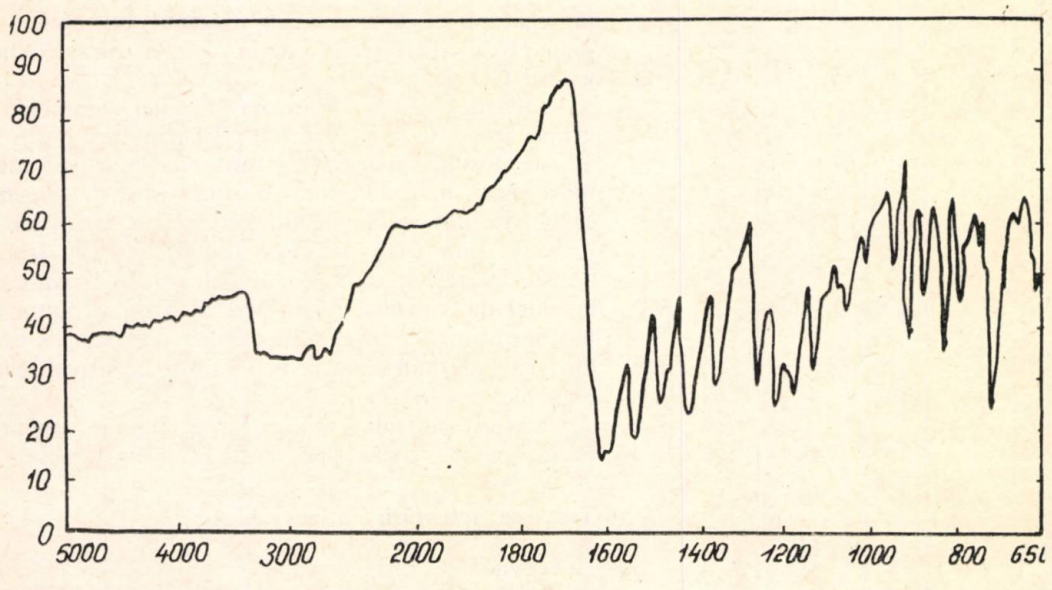


Fig. 2. Spectrul de absorbție în IR al 2-hidroxi-4-clor-benzoil-hidrazona aldehidei salicilice.

— S-a testat din punct de vedere biologic activitatea „in vitro" a celor patrusprezece hidrazone noi, față de *Staphylococcus aureus*, *Bacillus cereus* și *Sarcina lutea*, și s-a constatat că majoritatea substanțelor sintetizate exercită o acțiune remarcabilă de inhibare a dezvoltării agenților patogeni cercetați.

— După cum se poate observa din tabelul 2, numai hidrazonele provenite din aldehide cu inel aromatic sînt active, în timp ce hidrazona care derivă de la aldehida butirică este inactivă față de agenții patogeni studiați.

Bibliografie

1. Budeanu, C. H. și Budeanu, E., Revista Universității și a Institutului politehnic-Iași, **1**, nr. 1—2, 1954, p. 111.
2. Gheorghiu, C. V., Budeanu, C. H. Budeanu, E., Toma A., Stavri, Gh. și Nițescu, S. An. St. Univ. Iași, s.n.s.I, **1**, nr. 1—2, 1955, p. 320.
3. Gheorghiu, C. V., Budeanu, C. H., Budeanu, E., Toma A. și Stavri, Gr. St. și Cerc. Științ. Filiala Iași, Academia R.S.R., **6** nr. 1—2, 1955, p. 239.
4. Gheorgiu, C. V. Budeanu, C. H. și Budeanu. E. An. St. Univ. Iași s.n.s. I, **1**, nr. 1—2, 1965, p. 301.
5. Budeanu, C. H., Budeanu, E. și Toma, A. St. Cerc. Științ. Filiala Iași, Academia R.S.R. 7 nr. 1, 1956, p. 63.
6. Gheorghiu, C. V., Budeanu, C. H., Budeanu, E. și Toma, A. An. St. Univ. Iași, s.n.s. I, **2**, nr. 1—2, 1956, p. 271.
7. Budeanu, C. H., Budeanu, E. și Toma, A. An. St. Univ. Iași, s.n.s. I, **2**, nr. 1—2, 1956, p. 281.
8. Budeanu, C. H., Budeanu, E. și Toma, A. Revue de Chimie, Academia R.S.R. **2** nr. 2, 1957, p. 185.
9. Toma, A., Budeanu, C. H., Budeanu, E. și Gaiginschi, A., Rev. Med. Chirurg. Iași, **61**, nr. 3, 1957, p. 671.
10. Budeanu, C. H. și Budeanu, E. An. St. Univ. Iași, s.n.s. I, **3**, nr. 1—2, 1957, p. 333.
11. Budeanu ,C. H., Budeanu, E. și Toma, A. St. Cerc. Științ. Chimie, Filiala Iași, Academia R.S.R., **8**, nr. 2, 1957 p. 319.
12. Budeanu, C. H. An. Șt. Univ. Iași, s.n.s. I, **5**, 1,1959 p. 149.
13. Budeanu, C. H. și Druță, I. An. Șt. Univ. Iași s.n.s. I., **6**, 1960, p. 1113.
14. Budeanu, C. H și Budeanu, E. An. Șt. Univ. Iași, s.n.s. I., **6** nr. 4, 1960, p. 114.
15. Iorga, T., Teză de doctorat Institutul medico-farmaceutic, București, 1974.
16. Budeanu, C. H., Rusu. G., Cojocaru, Z. și Nistor, C Rev. Med. chirurg. Iași, **80**, nr. 4, 1976, p. 605.

brevet

MIXTURI PE BAZĂ DE BITUMURI, ELASTOMERI, MATERIALE PLASTICE REZISTENTE LA ACȚIUNEA FUNGILOR

BREVET R.S.R. Nr. 63412

Se prezintă mixturi pe bază de bitumuri, elastomeri, materiale plastice, rezistente la acțiunea fungilor, aditivate cu substanțe fungicide obținute din reziduuri de distilare, utilizabile în termo-, hidro-, fonoizolații și protecții anticorosive în domeniul construcțiilor de clădiri și al construcțiilor de mașini.

Mixturile descrise în brevet sînt constituite din 98—99% p. gr. componenți de bază, aleși din grupa formată din bitumuri, latexuri, elastomeri, materiale plastice și rășini sintetice, sub formă de amestecuri variate, și din 1—2% aditiv fungicid, constituit din 50—60% sarea de calciu a acidului dodecilbenzen sulfonic și 40—50% alchil- și polialchifenoli.

Compozițiile descrise prezintă avantajul că se utilizează unele substanțe cu acțiune fungicidă, miscibile integral în toate componentele grundurilor și masticurilor pe bază de bitum, rășini sintetice, mase plastice, elastomeri și pot fi folosite pentru protecția suprafețelor în diverse medii, realizînd integral protecția contra biodeteriorării suprafețelor pe care sînt aplicate.

Dosar nr.: 74 474 Int. Cl²A01N9/26
Data înregistrării: 13.04. 1973
Data publicării: 30.01 1978 Titular: Rafinăria-Ploiești

▲ ▲ ▲

GHEORGHE DĂNILĂ

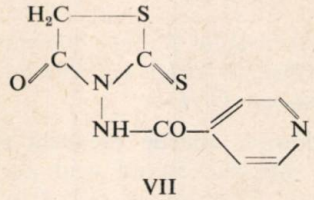
Sinteza 2-tion-3-izonicotinoilamino-tiazolid-4-onei

D.C. 547.826.1

The isonicotinoilamino radical being present in the structure of many tuberculostatics, a new derivate of 2-thion-thiazolid-4-one which contains this radical at the nitrogen atom in position 3 has been synthetized. The synthesis of 2-thion-3-isonicotinoilamino-thiazolid-4-one has been achieved by three different methods and the correct working conditions have been established for each one.

Este cunoscut faptul că derivaţii 2-tiontiazolid-4-onei care conţin la atomul de azot din poziţia 3 radicalii etil [1], propionil [2], α-fenilpropionil [3], fenil [4], tolil sau naftil [5] prezintă proprietăţi tuberculostatice.

Pornind de la aceste premise, în vederea obţinerii unor noi compuşi cu proprietăţi tuberculostatice, în această lucrare autorul şi-a propus să introducă la atomul de azot din poziţia 3 a 2-tion-tiazolid-4-onei gruparea izonicotinoilamino şi a reuşit astfel să sintetizeze 2-tion-3-izonicotinoilaminotiazolid-4-ona (compusul VII):



VII

După cum se vede, în structura acestui compus intră gruparea $=N—NH—CO—C_5H_4N$, componentă principală a unor tuberculostatice cunoscute ca Isoniasid, Larusan, Orthovanizide, Ftivazid [6]. Acest fapt ne determină să considerăm că compusul sintetizat va prezenta proprietăţi tuberculostatice.

Sinteza 2-tion-3-izonicotinoilaminotiazolid-4-onei s-a realizat prin trei metode diferite (fig. 1):

Metoda A

Prin reacţionarea hidrazidei acidului izonicotinic (III) cu sulfură de carbon în prezenţa hidroxidului de potasiu se obţine N-izonicotinoilaminoditiocarbamatul de potasiu (IV) care tratat cu monocloracetatul de sodiu formează N-izonicotinoilamine-S-sodiucarboximetilditiocarbamatul (V) care în prezenţa acidului clorhidric se ciclizează la 2-tion-3-izonicotinoilaminotiazolid-4-ona (VII).

În cadrul acestei metode s-au folosit două variante:

1. Ciclizarea compusului V la compusul VII prin fierbere directă în acid clorhidric fără separarea din masa de reacţie;

2. Separarea compusului V, trecerea lui în acidul VI şi ciclizarea la compusul VII prin fierbere în acid acetic glacial.

Puritatea ca şi randamentul în produs final sînt mai mari prin aplicarea variantei 2.

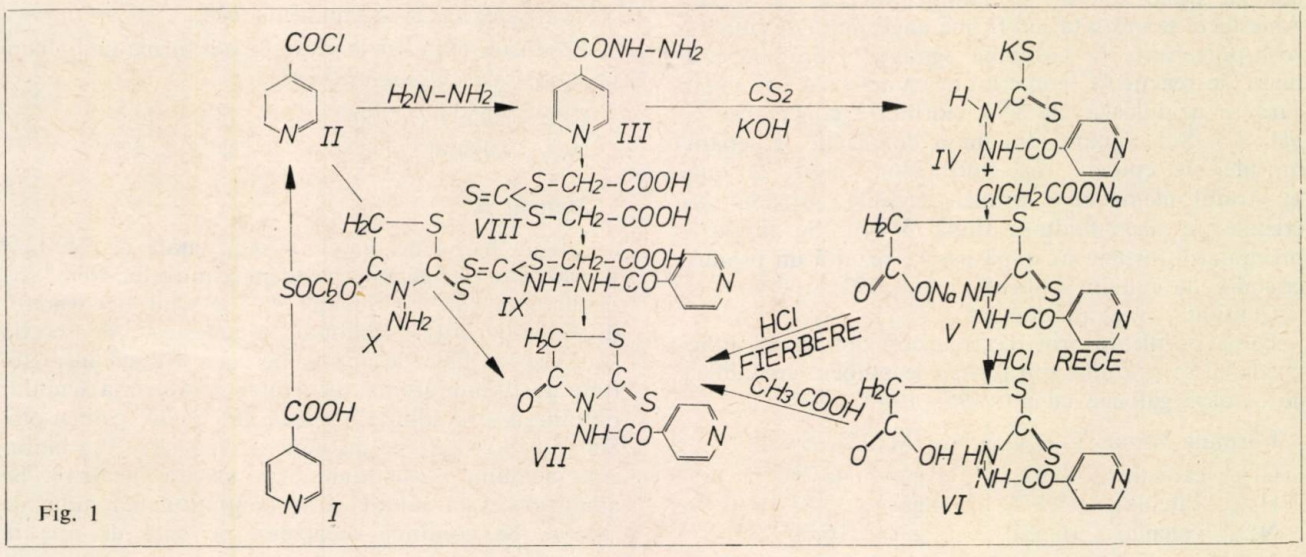


Fig. 1

Metoda B

Ca și prima metodă materia primă o constituie hidrazida acidului izonicotinic (III) care prin tratare cu acidul tiocarbonilditioglicolic (VIII) trece în acidul N-izonicotinoilamino-S-carboximetilditiocarbamic (IX). Acesta fără să fie separat din masa de reacție se ciclizează la compusul VII.

Randamentul în produs final prin utilizarea acestei metode este mai mic.

Metoda C

Această metodă a constat în reacționarea 2-tion-3-aminotiazolid-4-onei (X) cu clorura acidului izonicotinic (II) în prezența piridinei.

Partea experimentală

Sinteza compusului VII utilizînd metoda *A* varianta 1 comportă trei faze:

a. *Sinteza N-izonicotinoilaminoditocarbamatului de potasiu (IV)*

La 200 ml alcool etilic 96° în care s-au solvat 11,20 g hidroxid de potasiu se adaugă sub agitare 27,4 g hidrazida acidului izonicotinic. Dacă este nevoie se filtrează obținîndu-se o soluție limpede gălbuie. Vasul cu amestecul de reacție se aduce pe baia de ghiață agitîndu-se mecanic timp de 15 min. Se adaugă sub agitare 15 g sulfură de carbon. După 5 min amestecul de reacție își intensifică culoarea galben inițială, tulburîndu-se. Se continuă agitarea pe baia de ghiață 2 ore, în final obținîndu-se un precipitat abundent, fin, de culoare galbenă. Se filtrează precipitatul, se spală cu alcool etilic 96°. Se usucă la temperatura camerei. Produsul se prezintă sub formă de pulbere fină de culoare galben.

Cantitate: 33 g; randament: 72%; p.t. 275°C.

b. *Sinteza N-izonicotinoilamino-S-sodiucarboximetilditiocarbamatului (V) și ciclizarea la compusul (VII)*

În 20 ml apă distilată se dizolvă 4,72 g acid monocloracetic care se neutralizează cu carbonat de sodiu. Separat, în 40 ml apă distilată se dizolvă 12,56 g compus IV. Sub continuă agitare această soluție se adaugă peste soluția de monocloracetat de sodiu. Amestecul se prezintă sub forma unei soluții de culoare roșu-portocaliu. Se continuă agitarea o oră. Se lasă masa de reacție la temperatura camerei 24 ore după care se acidulează cu acid clorhidric concentrat la *p*H = 3. Sub agitare, din masa de reacție se separă un ulei de culoare roșu-portocaliu. După 25 min în stratul uleios apar primele cristale, procesul de cristalizare terminîndu-se după 5 ore. Se filtrează precipitatul format iar după uscare, rezultă un produs cristalin de culoare galbenă cu p.t. 192—193°C.

Cantitate: 8 g; randament: 63%.

După purificare prin recristalizare din alcool etilic produsul se prezintă sub formă de pulbere cristalină, de culoare galbenă cu p.t. 195—196°C.

Formula brută: $C_9H_7O_2S_2N_3$; M 253,26

C,%	calculat:	42,67;	găsit: 42,73
H,%	calculat	3,57;	găsit: 3,63
N,%	calculat:	16,58;	găsit: 16,70

Varianta 2 a metodei *A* de sinteză a compusului VII cuprinde două faze:

a. *Sinteza acidului N-izonicotinoilamino-S-carboximetilditiocarbamic (VI)*

În 200 ml soluție apoasă de hidroxid de potasiu 5% se dizolvă 27,40 g hidrazida acidului izonicotinic iar apoi sub agitare și în mici porțiuni 15 g sulfură de carbon. Se continuă agitarea 5 ore cînd masa de reacție devine omogenă sub forma unei soluții de culoare galben-portocalie. Separat în 50 ml apă distilată se dizolvă 19 g acid monocloracetic, iar apoi se neutralizează cu carbonat de sodiu. Peste această soluție se adaugă prima soluție și se continuă agitarea o oră. Culoarea masei de reacție devine roșu-portocalie. Sub agitare și răcire se acidulează cu acid clorhidric 10% la *p*H = 2 cînd se separă un precipitat abundent de culoare galben-portocalie. După filtrare se usucă la temperatura camerei.

Cantitate: 30 g; randament: 56%.

Produsul se purifică prin dizolvare într-o soluție apoasă de carbonat de sodiu, adăugare 5 g cărbune, fierbere 5 min, filtrarea și acidulare cu HCl 10%. După uscare, rezultă pulbere de culoare galben-portocaliu cu p.t. 155°C.

Compusul VI este solubil în dimetilsulfoxid, dimetilformamidă, soluții alcaline, insolubil în apă, alcool metilic, eter etilic, acetonă, benzen, toluen, cloroform.

Formula brută: $C_9H_9O_3N_3S_2$ M 271,28

C,%	calculat:	39,84;	găsit: 39,98
H,%	calculat:	3,34;	găsit: 3,51
N,%	calculat:	15,48;	găsit: 15,63

b. *Ciclizarea acidului N-izonicotinoilamino-S-carboximetilditiocarbamic (VI) la 2-tion-3-izonicotinoilaminotiazolid-4-ona (VII)*

Într-un balon de reacție prevăzut cu refrigerent ascendent se introduc 50 ml acid acetic glacial în care se solvă 27,11 g compus (VI) și se încălzește la fierbere la flacăra unui bec timp de o oră. După răcire se aduce masa de reacție sub agitare peste 250 ml apă distilată. Precipitatul format se filtrează, se spală de trei ori cu cîte 20 ml apă distilată după care se usucă la temperatura camerei, p.t. 195—196°C.

Cantitate: 23 g; randament: 85%.

Produsul sintetizat se prezintă sub formă de pulbere cristalină de culoare galbenă.

C,%	calculat:	42,67;	găsit: 42,79
H,%	calculat:	3,57;	găsit: 3,68

Metoda B

Într-un balon de reacție cu capacitate de 100 cm^3 prevăzut cu refrigerent ascendent se introduc 40 ml apă distilată la care se adaugă 4,52 g acid tiocarbonilditioglicolic (VIII). Balonul cu amestecul de reacție se aduce pe baia de apă la fierbere și după încălzire timp de 10 min are loc dizolvarea completă a acidului obținîndu-se o soluție limpede de culoare galben-pai. Separat în 20 ml apă distilată se dizolvă 2,70 g hidrazida acidului izonicotinic prin ușoară încălzire. Se adaugă această soluție peste conținutul balonului de reacție. Se continuă încălzirea pe baia de apă la

fierbere timp de o oră. Conținutul balonului de reacție se răcește la jetul unui robinet de apă rece cînd din amestecul de reacție se separă un strat uleios de culoare roșie. Se lasă la temperatura camerei cînd uleiul se solidifică. După trei ore se formează o masă cristalină de culoare galbenă care se filtrează. După uscare, produsul se prezintă sub formă de pulbere cristalină de culoare galben cu p.t. 193—195°C.

Cantitate: 2,70 g; randament: 54%.

Purificarea produsului se realizează prin recristalizare la cald din alcool etilic. Produsul purificat are p.t. 195—196°C.

C, % calculat; 42,67;	găsit; 42,81
H, % calculat: 3,57;	găsit: 3,69
N, % calculat: 16,58;	găsit: 16,72

Metoda C

Într-un balon de reacție prevăzut cu refrigerent ascendent se introduc 20 ml piridină în care se dizolvă 1,48 g 2-tion-3-amino-tiazolid4-ona (X) iar apoi 1,41 g clorura acidului izonicotinic. După încălzire pe baia de apă la fierbere timp de 5 ore, se răcește balonul de reacție cînd se separă un produs cristalin de culoare galben care se filtrează. După uscare la temperatura camerei și recristalizare din alcool etilic se obțin 2 g produs (VII) pur cu p.t. 195°C.

Randament: 70%

C% calculat: 42,67:	găsit; 42,82
H% calculat: 3,57;	găsit: 3,73
N% calculat: 16,58;	găsit: 16,71

Concluzii

În vederea obținerii unor compuși cu activitate tuberculostatică egală sau superioară hidrazidei acidului izonicotinic, dar cu o toxicitate scăzută, s-a realizat sinteza 2-tion-3-izonicotinoilamino-tiazolid-4-onei.

Obținerea acestui compus s-a efectuat prin trei metode de sinteză diferite, stabilind condițiile exacte de lucru pentru fiecare dintre ele.

Bibliografie

1. Meusseren, M., Brevet S.U.A. nr. 3678041, 1972; Chem. Abstr. 77, 114388, 1972.
2. Turkevich, B. M., Tatchin-Kapustyak S. M., Fiziol. Aktiv. Veschestva, 1969, **2**, 108—111; Chem. Abstr., **72**, 121421, 1970.
3. Kopiichuk, I. I., Farm. Zhur. (Kiev) 1969, **24**, nr. 4, 26—29.
4. Hyozo Taniyama. Honare Uchida, Brevet Japonia nr. 16736, 1962, Chem. Abstr., **59**, 11500, 1963.
5. Kapustyak, S. M., Sb. Nauk. Prats, L'vivs'k Med. Inst., 1963, **24**, 78—81; Chem. Abstr. **63**, 1077, 1965.
6. Negwer Martin, Organisch-chemische Arzneimittel und ihre Synonyma, Akademie-Verlag-Berlin, 1971, p. 341.

brevet

PROCEDEU PENTRU OBȚINEREA FOSFATULUI MONOCALCIC FURAJER

BREVET R.S.R. Nr. 63410

Se prezintă un procedeu pentru obținerea fosfatului monocalcic furajer cu un conținut de 51% P_2O_5 și un raport gravimetric F: P_2O_5 de 1:450, care se poate folosi ca adaos în hrana animalelor. Produsul se obține din acid fosforic neutralizat cu o sare de calciu.

Procedeul constă în obținerea fosfatului monocalcic furajer într-un utilaj similar celui de granulare și uscare a superfosfatului, cu o recuperare avansată a fluorului din fazele precedente ale fabricației. Se elimină dezavantajele procedeelor cunoscute, prin aceea că se defluorurează acidul fosforic de cale umedă, cu o concentrație de 47—53% P_2O_5 și cu un conținut de fluor de 0,5—1%, prin adaos de silice ușor reactivă, aleasă dintre diatomită și silice precipitată și sare solubilă de sodiu, aleasă dintre carbonat sau fosfat de sodiu sub formă de Na_2SiF_6 puțin solubil în acid fosforic concentrat. Apoi se decantează cu adaos de coagulant-soluție de poliacrilamidă. Se separă astfel cea mai mare parte din acidul fosforic sub formă de acid fosforic limpede, defluorurat, care se utilizează la prepararea fosfatului monocalcic furajer prin neutralizare cu un adaos de carbonat de calciu reactiv, luat în proporție stoichiometrică, cu recircularea unei părți din produsul finit, uscat, într-un utilaj cunoscut pentru granularea superfosfatului, într-un raport material recirculat: carbonat de calciu reactiv de 2—3:1.

Procedeul prezintă următoarele avantaje:

— se realizează după o schemă simplă și robustă, conținînd faze tehnologice ușor de realizat și de controlat;

— asigură raporturi F/P_2O_5 în produs mai mici de 1/450, lărgind domeniul de utilizare a produsului la animale de viață lungă;

— necesită investiții și manoperă reduse, operațiile pretîndu-se la automatizare.

Dosar nr. 73785 Int. Cl.[2] C 01 B 25/32
Data înregistrării: 8.02.1973 Titular: Combinatul de îngrășăminte chimice, Valea Călugărească.
Data publicării: 30.01.1978

▲ ▲ ▲

AURELIA SPIRIDON
BRUNO ALBRECHT
MARTIN VINCZE
LIGIA COBZARU
CAROLINA MUȚIU

Studiul produselor rezultate la polietoxilarea trigliceridei ricinoleice

D.C. 543.06:547.475.1

The analytical methods by which informations may be won concerning the mecanism of polyoxyethylation of castor oil are presented. These classical methods provide a perproductible way of obtaining some structural information about the reaction compounds.

Polietoxilarea uleiului de ricin, spre deosebire de polietoxilările uzuale de alcooli, acizi grași și alchilfenoli, reprezintă un caz special datorat structurii complexe a uleiului de ricin, care conține grupe esterice și oxidril secundar. Această structură duce, în urma reacției cu oxidul de etilenă, la formarea unui amestec complex de produse de reacție.

Cercetările întreprinse au urmărit identificarea și caracterizarea produselor de reacție, precum și elucidarea mecanismului reacției de condensare a trigliceridei acidului ricinoleic cu oxidul de etilenă.

Partea experimentală

Partea hidrofobă utilizată în sinteză a fost uleiul de ricin, constituit în cea mai mare parte din triglicerida acidului ricinoleic.

Se prezintă în tabelul 1 caracteristicile fizico-chimice ale uleiului de ricin utilizat în sinteză.

În lucrările efectuate s-au sintetizat produse cu grade de polietoxilare $n=20-30$, care datorită hidrofiliei ridicate își găsesc o largă aplicație în numeroase domenii.

Reacția de polietoxilare s-a realizat în cataliză bazică, variind natura și cantitatea catalizatorului.

Produsele de reacție obținute au fost caracterizate prin:

— conținut în oxid de etilenă determinat prin metoda scindării cu acid iodhidric și titrarea iodului pus în libertate [1];

— conținut de polietilenglicoli — s-a utilizat o metodă bazată pe solubilitatea diferențială a polietilenglicolilor și a agenților de suprafață polietoxilați [2];

— conținut de trigliceridă liberă — metoda bazată pe solubilitatea diferită a trigliceridei libere în eter de petrol față de produsul polietoxilat;

— indice de saponificare;

— indice de oxidril — metodă bazată pe acetilarea grupei oxidrilice cu anhidridă acetică în mediu de piridină;

— indice de iod.

Pentru stabilirea mecanismului reacției de polietoxilare a trigliceridei acidului ricinoleic s-a efectuat un studiu al produselor obținute prin polietoxilarea trigliceridei acidului ricinoleic, studiu care a constat în scindarea alcalină a produselor de reacție, urmată de separarea prin extracția selectivă și identificarea produselor scindate, conform schemei redate în figura 1 [3].

Tabelul 1

CARACTERISTICILE FIZICO-CHIMICE ALE ULEIULUI DE RICIN UTILIZAT ÎN SINTEZĂ

Caracteristica fizico-chimică	Ulei de ricin tehnic tip		Metoda de analiză
	I	III	
Aspect la 60°C	limpede, fără depuneri		vizual
d_{20}^{20}	0,956 – 0,966		STAS 145/64
Punct de inflamabilitate, °C min.	210	120	STAS 145/64
Indice de refracție, 20°C	1,477	1,481	STAS 145/64
Apă și produse volatile, %	0,3	0,5	STAS 145/64
Indice aciditate, mg KOH/g max.	3	10	STAS 145/64
Indice de iod g Iod/100 g produs	80—90	80—90	STAS 145/64
Indice de saponificare, mg KOH/g	176—187	176—187	STAS 145/64
Nesaponificabile, % max.	1	—	STAS 145/64

Rezultate și discuții

În tabelul 2 se prezintă caracteristicile produselor obținute prin polietoxilarea trigliceridei acidului ricinoleic cu diferite cantități de oxid de etilenă.

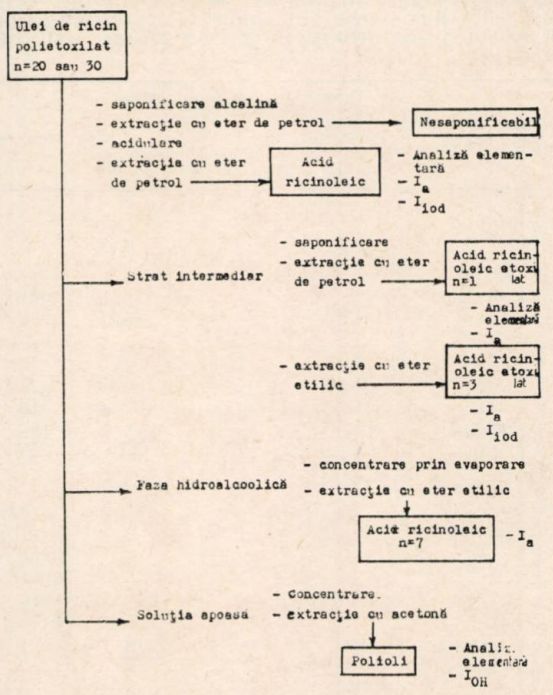
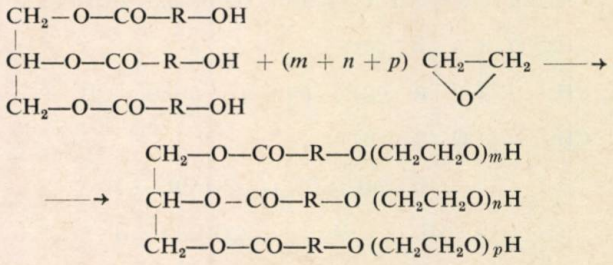


Fig. 1 Schema folosită la elucidarea mecanismului de reacţie.

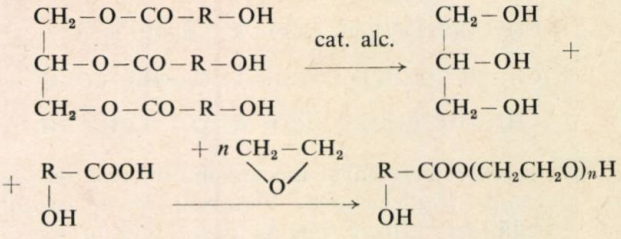
Din datele prezentate în tabelul 2 se constată că s-au obţinut produse similare la variaţia cantităţii de catalizator alcalin (0,5—1%) pentru produsele cu grad de polietoxilare $n = 30$.

Pentru stabilirea mecanismului reacţiei de polietoxilare a trigliceridei acidului ricinoleic s-au emis următoarele ipoteze:

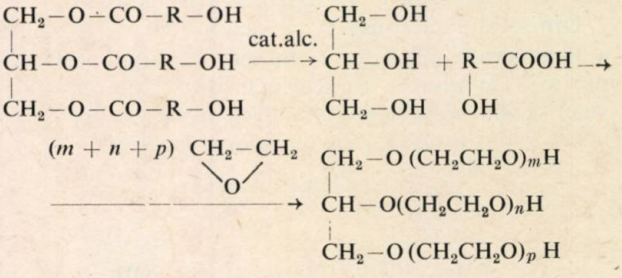
1. Reacţia de polietoxilare a trigliceridei ricinoleice are loc la grupa oxidril a restului ricinoleic din molecula trigliceridei:



2. În cataliză alcalină are loc scindarea trigliceridei iar acidul ricinoleic se condensează cu oxidul de etilenă:



3. În urma scindării trigliceridei în cataliză alcalină, glicerina obţinută se condensează cu oxidul de etilenă:

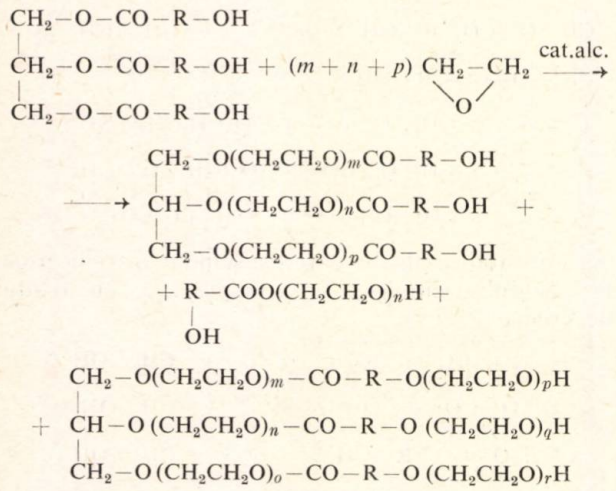


Tabelul 2

CARACTERISTICILE CHIMICE ALE PRODUSELOR DE SINTEZĂ

Nr. crt.	Denumirea produsului sintetizat	$I_{sap.}$ mg KOH/g	I_{OH}, mg KOH/g	I_{Iod}, $gI_2/100$ g	Ulei de ricin neetoxilat, %	Polioli, %	Produs etoxilat liber de polioli			Catalizator % faţă de hidrofob
							I_{OH}, mg KOH/g	% gr	$I_{sap.}$ mg KOH/g	
1	Ulei de ricin polietoxilat $n = 20$	97	120	42,4	15	12	177	88	110	0,5% KOH în alcool lauric
2	Ulei de ricin polietoxilat $n = 30$	72	92	33	8,5	17	150	83	86,5	0,5% KOH în alcool lauric
3	Ulei de ricin polietoxilat $n = 30$	68,6	91	34	11,1	19,5	150	80,5	87,5	1% KOH în alcool lauric
4	Ulei de ricin polietoxilat $n = 30$	74	100	32	8,05	26	154	74	101	0,5% Na în MeOH
5	Ulei de ricin polietoxilat $n = 30$	72	96	34	11,2	24,7	146,5	75,3	96	5,7% oleat de potasiu în EtOH
6	Ulei de ricin tip III polietoxilat $n = 30$	70	91	32	11	19	151	81	87	0,5% KOH în alcool lauric

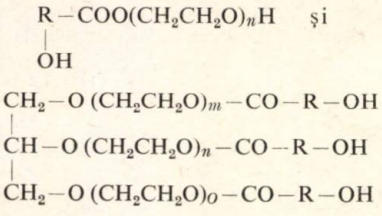
4. În cataliză bazică are loc scindarea trigliceridei, glicerina și acidul ricinoleic se condensează cu oxidul de etilenă și apoi are loc reesterificarea între glicerina etoxilată și acidul ricinoleic etoxilat:



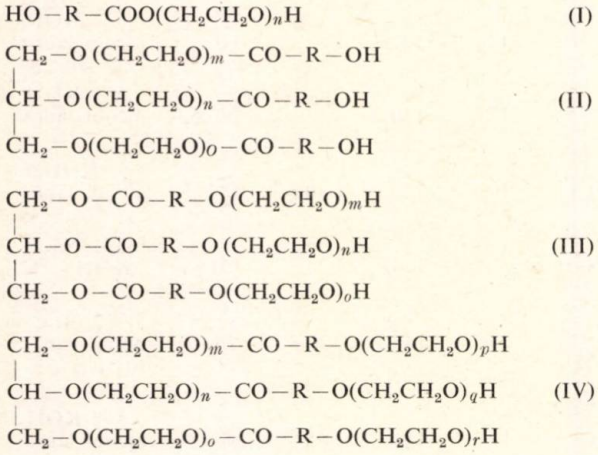
În vederea elucidării mecanismului reacției de condensare a trigliceridei acidului ricinoleic cu oxidul de etilenă, s-a utilizat schema prezentată în figura 1, schemă bazată pe scindarea alcalină a produselor de reacție și extracții selective.

În tabelul 3 se prezintă rezultatele studiului analitic efectuat conform schemei din figura 1.

Din studiu se constată că reacția de polietoxilare a trigliceridei acidului ricinoleic decurge preferențial prin scindarea trigliceridei, polietoxilarea glicerinei și esterificarea ei cu acid ricinoleic și polietoxilarea acidului ricinoleic la grupa carboxil:



Corelînd rezultatele obținute și prezentate în tabelul 3 cu caracteristicile fizico-chimice ale produselor de reacție, respectiv valoarea indicelui de saponificare, se constată că prin polietoxilarea trigliceridei acidului ricinoleic se obțin produse de tip:



Tabelul 3

CARACTERISTICILE CHIMICE ALE PRODUSELOR OBȚINUTE PRIN APLICAREA STUDIULUI ANALITIC LA TRIGLICERIDA RICINOLEICĂ POLIETOXILATĂ CU 20 ȘI 30 MOLI OXID DE ETILENĂ

Produse izolate prin extracție	Denumirea produsului analizat: ulei de ricin polietoxilat $n=20$	ulei de ricin polietoxilat $n=30$	ulei de ricin polietoxilat $n=30$	Observații
Nesaponificabil, %	0,8	0,25	0,75	—
Acizi din faza de eter de petrol, %	30,0	26,9	26,5	Teoretic pentru acid ricinoleic
C	71,3	70,46	70,43	72,4
H	12,0	12,34	12,39	11,5
O	16,7	17,20	17,19	16,1
I_a, mg KOH/g	180	161,5	162	188
I_{iod}, $gI_2/100$ g	85,3	86,0	86	85
Acizi din faza de eter etilic, %	1,0	0,92	0,32	Teoretic pentru acid ricinoleic etox. $n=7$
I_a, mg KOH/g	91	90	90	92
% oxid de etilenă	50	50,2	50,5	50,6
Acizi din stratul intermediar — strat superior, %	10	5	4	Teoretic pentru ricinoleic etox. $n=1$
C	69,2	69,48	69,50	70,4
H	11,0	12,12	12,10	11,2
O	19,8	18,4	18,4	18,6
I_a, mg KOH/g	160	158	160	164
I_{iod}, $gI_2/100$ g	75	76	75	74
% oxid de etilenă	12,80	12,50	12,6	12,85
— strat inferior, %	2,5	2,14	6	Teoretic pentru acid ricinoleic etox. $n=3$
I_a, mg KOH/g	128	130	128	130
I_{iod}, $gI_2/100$ g	58,7	59	59,3	59
% oxid de etilenă	30	30,5	30,3	30,6
Extract acetonic, %	55,7	64,79	62,42	—
C	40,2	42,72	49,70	—
H	13,0	11,90	11,11	—
O	46,8	39,19	39,19	—
I_{OH}, mg KOH/g	170	168	161	—

din care predomină produsele de tip (I) și (II).

Bibliografie

1. Bey, N., FSA, **64**, 1962, pag. 906; British Standard nr. 3762, 1964, C_3A.
2. Anastasiu, Șt. și colab. Rev. Chim. **26** nr. 5, 1975, p. 367.
3. Müller, K., Tenside 3, 1966 p. 37.

AURELIAN BLAGA
RADU VLĂDEA
MARTA ZVER
MARIA SIMON

Esterificarea acidului benzoic cu etilenglicol și 1,2-propilenglicol

D. C. 547.481.2:542.951.3

The results are given of a kinetic study on the esterification of the benzoic acids with different diols. Being achieved by combining the titrimetric with the gas-chromatographic methods, the study allowed the application of the kinetic system to consecutive and competitive reactions.

Deși procesele de esterificare au o mare pondere industrială, datele cinetice existente în literatură sînt destul de lapidare, în special cînd se referă la macrocinetica în condiții apropiate de cele industriale [1, 2]. Apa și esterii care se formează în aceste procese pot să altereze substanțial activitatea catalizatorului [3]. Pe de altă parte, concluziile unor studii publicate se bazează pe metode analitice cu care nu se pot aprecia cu certitudine concentrațiile mono- și diesterilor la un moment dat și nu se pot pune în evidență reacțiile secundare ce pot avea loc. Urmărirea procesului de esterificare prin volumul de apă separat este pasibilă de mari erori, datorită atît unei separări neuniforme determinată de tipul și regimul termic al instalației, cît și posibilității de apariție a unor produși secundari solubili în apă sau a apei din procese secundare.

Autorii au studiat cinetica de esterificare a acidului benzoic cu polialchilglicoli, produsele de reacție fiind utilizate pe scară largă în unele țări industrializate, sub denumirea comercială de „Flexol" sau „Benzoflex", ca plastifianți pentru PVC, laminate fenolice, peliculogene și adezivi.

Esterii diferă între ei prin numărul și/sau lungimea catenei unității glicolice, caracteristicile lor fizice acoperind un domeniu larg de viscozități, volatilități și solubilități.

Încercările preliminare au permis punerea în evidență a următoarelor reacții secundare:

a) disproporționarea monoesterului:

$$2\ HO-R'-OCOR \rightarrow$$

$$\rightarrow HO—R'—OH + ROCO—R'—OCOR \qquad (1)$$

b) eterificarea liniară și ciclică a diolilor:

$$2\ HO-R'-OH \rightarrow HO-R'-O—R'-OH + H_2O$$

$$HO-R'-OH \xrightarrow{-H_2O} \text{(ciclic)} \qquad (2)$$

c) esterificarea dietilen-, respectiv dipropilenglicolului cu acid benzoic;

d) eterificarea monoesterului:

$$2\ HO—R'—OCOR \rightarrow$$

$$\rightarrow ROOC—R'—O—R'—OCOR + H_2O \qquad (3)$$

Pentru studiul cinetic al reacției de esterificare s-au ales acele condiții în care vitezele reacțiilor secundare au fost neglijabile față de reacția principală.

Partea experimentală

S-a lucrat cu acid benzoic farmaceutic „Sinteza" Oradea, cu etilenglicol p.a. „Reactivul" și cu propilenglicol p.a. „Merck". Puritatea diolilor s-a controlat prin cromatografie gaz-lichid. Catalizatorul utilizat a fost acidul *p*-toluensulfonic p.a. „Merck".

Monobenzoatul de etilenglicol s-a obținut din etilenclorhidrină și benzoat de sodiu (raport molar 6:1), la un reflux timp de 4 ore. Produsul, separat de clorura de sodiu, s-a distilat sub vid (10 mm Hg), colectîndu-se fracțiunea de la 135—139°C.

Monobenzoatul de propilenglicol s-a obținut din propilenglicol și acid benzoic (raport molar 8:1) în cataliză acidă. S-a distilat în vid, culegîndu-se fracțiunea de la 158—162°C, la 15 mm Hg.

Instalația utilizată pentru esterificări a fost adaptată atît pentru reacții la reflux, cît și pentru îndepărtarea continuă a apei de reacție. Reactorul a fost imersat în baia unui ultratermostat TB-150, temperatura amestecului reactant fiind menținută în limitele $\pm 0{,}5$°C.

Variația acidității s-a urmărit titrimetric cu o soluție etanolică de KOH 0,1 N, în prezență de fenolftaleină. Analizele cromatografice s-au făcut pe un cromatograf tip Chromatron GCHF 2.18.3

Datele au fost prelucrate pe un calculator Hewlett-Packard 9810 prevăzut cu periferice.

Rezultate și discuții

În practică, esterificarea acidului benzoic cu diolii se realizează în sistem deschis, cu eliminarea continuă a apei de reacție. În aceste condiții, procesul poate fi asimilat cu un sistem de reacții consecutive competitive care se poate schematiza, astfel:

$$A \xrightarrow[+B]{k_1} C \xrightarrow[+B]{k_2} D \qquad (4)$$

$t = 0$	a	b	c	d
t	$a - x$	$b - x - y$	$c + x - y$	$d + y$
	u		v	w

unde:

A reprezintă glicol; B — acid benzoic; C — monoester; D — diester.

Ecuațiile de viteză pentru cele două etape se pot scrie:

$$-\frac{du}{dt} = k_1 u\,(b - x - y) \qquad (5)$$

și:

$$\frac{dv}{dt} = (k_1 u - k_2 v)(b - x - y) \qquad (6)$$

Eliminarea parametrului timp între relațiile (5) și (6) duce la:

$$\frac{dv}{du} = \frac{k_1 u - k_2 v}{-k_1 u} = -1 + \frac{k_2 v}{k_1 u} \qquad (7)$$

Termenul $k_1/k_2 = r$ este cunoscut ca reactivitate relativă [4].

Integrarea expresiei (7) duce la relația (8), care poate fi reprezentată grafic pentru diverse valori ale lui r, rezultînd un set de curbe teoretice (fig. 1):

$$\frac{u}{a} = \frac{r}{r-1}\left[\left(\frac{u}{a}\right)^{1/r} - \frac{u}{a}\right] \qquad (8)$$

Din maximul curbei determinate experimental se calculează valoarea reactivității relative conform relației:

$$V_m = a \cdot r^{1/(1-r)} \qquad (9)$$

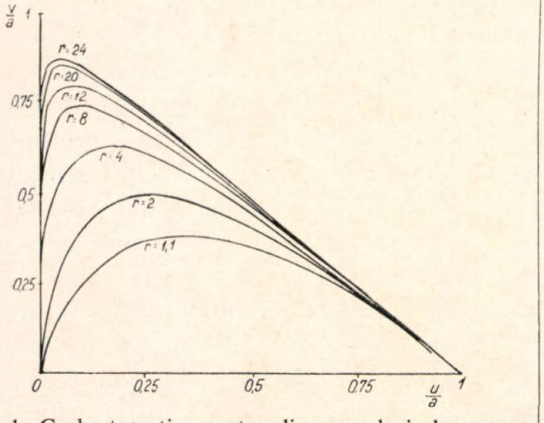


Fig. 1. Curbe teoretice pentru diverse valori ale reactivității relative

Pentru cazul studiat, valorile găsite sînt: $r_{EG} = 9{,}05$ și $r_{PG} = 24$.

Există și posibilitatea ca reacția să se desfășoare conform schemei $A \rightleftarrows C \rightarrow D$, situație în care concentrația lui C ar prezenta, de asemenea, un maxim. Pentru verificare s-a adăugat monoester la amestecul reactant. Faptul că transformarea reactantului A nu a fost afectată demonstrează valabilitatea schemei (4) aleasă pentru calcul.

Cunoscînd valoarea unei constante de viteză, se poate determina cea de-a doua.

Această metodă poate fi extinsă cu ușurință la polialcooli, poliacizi sau poliesteri, cînd unul sau mai mulți reactanți și produsele lor reacționează succesiv cu un reactiv comun.

Pentru determinarea constantei de viteză k_2, s-a studiat esterificarea acidului benzoic cu monoesterii de etilen-, respectiv propilenglicol. S-a lucrat la reflux, apa de reacție fiind menținută în sistem.

Considerînd reacția de diesterificare ca proces bimolecular și lucrînd cu cantități stoichiometrice, s-a ajuns la următoarea ecuație de viteză:

$$\frac{da}{dt} = k_2 a^2 - k_2 c^2 \qquad (10)$$

unde:

a este concentrația acidului benzoic, respectiv a monoesterului;

c — concentrația diesterului, respectiv a apei.

La timpul t, ecuația va fi:

$$\frac{dx}{dt} = k_2 (a - x)^2 - k_{-2} x^2 \qquad (11)$$

unde:

$(a - x)$ este concentrația acidului sau monoesterului la timpul t;

x — concentrația diesterului sau a apei la timpul t.

Valoarea de echilibru x_e a fost determinată prin extrapolare.

Prin integrarea ecuației (11), la echilibru, rezultă:

$$\frac{x_e}{2a\,(a - x_e)} \ln \frac{x\,(a - 2x_e) + a x_e}{a\,(x_e - x)} = k_2 t \qquad (12)$$

Valorile constantelor de viteză pentru etilenglicol, respectiv propilenglicol, calculate cu relația (12), sînt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

CONSTANTELE DE VITEZĂ PENTRU REACȚIA DE DIESTERIFICARE LA DIVERSE TEMPERATURI

t, °C	$k_{2\,EG} \cdot 10^3$, kg/mol. min	$k_{2\,PG} \cdot 10^3$, kg/mol. min
140	1,79	0,69
160	—	1,64
162	3,46	—
165	—	1,72
170	—	1,92
175	3,80	—

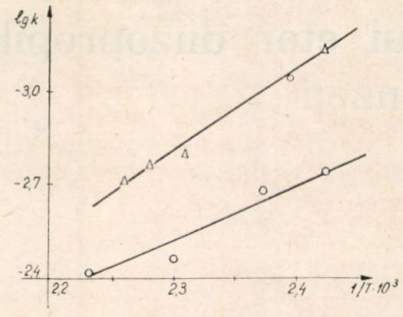


Fig. 2. Variaţia constantelor de viteză cu temperatura:
O — etilenglicol;
Δ — propilenglicol.

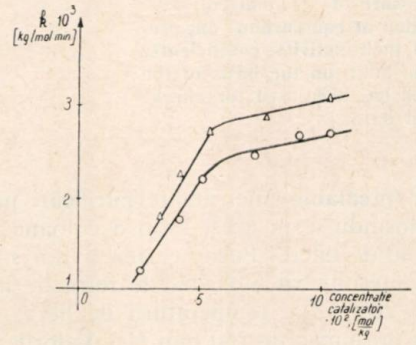


Fig. 3. Variaţia constantelor de viteză cu concentraţia catalizatorului:
O — etilenglicol;
Δ — propilenglicol.

Cu valorile reactivităţilor relative şi ale lui k_2 s-au putut determina valorile constantelor de viteză pentru procesul de monoesterificare k_1 (pentru temperatura de 140°C şi o concentraţie de 1% a catalizatorului):

$$k_{1\,EG} = 1{,}62 \cdot 10^{-2} \text{ kg/mol} \cdot \text{min}$$

$$k_{1\,PG} = 1{,}68 \cdot 10^{-2} \text{ kg/mol} \cdot \text{min}$$

Din variaţia constantelor de viteză k_2 cu temperatura (fig. 2) s-au calculat energiile de activare:

$$E_{EG} = 7{,}93 \text{ kcal/mol} = 33{,}2 \text{ kJ/mol}$$
$$E_{PG} = 13{,}22 \text{ kcal/mol} = 55{,}35 \text{ kJ/mol}$$

Deci, expresia dependenţei constantelor de viteză de temperatură este:

$$k_{EG} = 29{,}092 \cdot e^{-\frac{33\,200}{8{,}314\,T}}$$

$$k_{PG} = 7364 \cdot e^{-\frac{55\,350}{8{,}314\,T}}$$

Influenţa concentraţiei catalizatorului asupra constantelor de viteză este redată în figura 3. Rezultă o concentraţie optimă de catalizator la a cărei depăşire sînt favorizate reacţiile secundare. Această comportare a fost menţionată şi de Mares [5] pentru sisteme asemănătoare.

Valorile sensibil apropiate ale constantelor k_1 pentru etilen- şi propilenglicol, precum şi diferenţele care apar între constantele k_2 pentru o grupă —OH primară şi una secundară, pledează pentru veridicitatea acestui sistem de lucru.

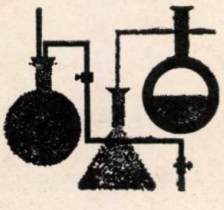
Metoda utilizată se aplică în situaţia cînd unul sau mai mulţi reactanţi şi produsele lor primare reacţionează succesiv cu un reactant comun. Ea poate fi extinsă la polialcooli, poliacizi sau poliesteri.

Concluzii

Studiul cineticii de esterificare a acidului benzoic cu diolii s-a făcut prin combinarea metodelor analitice titrimetrice cu cele gaz-cromatografice. A fost posibilă, astfel, aplicarea sistemului cinetic pentru reacţii consecutive, competitive. Cu acest model cinetic este posibilă calcularea constantelor de viteză la diverşi parametri de lucru, cu un număr redus de determinări.

Bibliografie

1. Gareev, G. A. şi Menşutkin, V. P. Kin. Katal. **8**, 1967, 1369.
2. Hradil, J. şi Malek, J., Coll. Czech. Chem. Commun., **34**, 1969, p. 3959.
3. Goldschmidt, H. şi Thuesen, A., Z. Physik. Chem. (Leipzig) **81**, 1913, p. 30.
4. Jungers, J. C., „Cinétique chimique appliquée", Technip, Paris, 1958, p. 172.
5. Mares, F., Bazant, V. şi Krupicka, J., Coll. Czech. Chem. Commun **34**, 1969, p. 2208.



GHEORGHE MIHĂILĂ
VASILE ABABI
FLORIN VITAN

Echilibrul lichid-vapori al sistemului eter diizopropilic-monoclorbenzen

D.C. 541.123.2:547.539.211.2:547.26'113

By using an apparatus with thermosiphonic circulation of the mixture, it has been possible to obtain the data concerning the liquid-vapour equilibrium of the binary system diisopropylic ether-monochlorebenzene at a pressure of 760 mm col. Hg. Besides the boiling temperature and the phase composition at equilibrium, one presents the pressure of the components in pure state and their activity coefficients. The diagrams t—x,y and y—x of the system have been built on the basis of the experimental data. The method Redlich-Kister-Herington has been used for checking the thermodynamic consistency of the experimental data.

Eterul diizopropilic fiind utilizat, din ce în ce mai mult, ca agent de extracție, cercetarea echilibrului lichid — vapori în sisteme binare și ternare cu acest component a constituit obiectul de studiu a numeroase cercetări [1—4]. Astfel, au fost studiate sisteme binare cu eter diizopropilic în care, cel de-al doilea component a fost: metanolul, acetona, apa, acidul acetic, anhidrida acetică, benzenul, ciclohexanul, dicloretanul, alcoolul izopropilic, cloroformul și etilenclorhidrina.

În această lucrare, se prezintă rezultatele experimentale referitoare la studiul echilibrului lichid — vapori în sistemul binar eter diizopropilic — monoclorbenzen pentru care nu se găsesc date în literatură. Alături de temperatura de fierbere a amestecurilor și de compoziția fazelor la echilibru, sînt date presiunile componenților în stare pură și coeficienții de activitate ai acestora.

Pe baza rezultatelor obținute, s-au construit diagramele $t - x,y$ și $y - x$, diagrame necesare pentru proiectarea instalațiilor industriale de distilare și rectificare.

Consistența termodinamică a datelor experimentale, referitoare la echilibrul lichid — vapori în acest sistem, s-a verificat prin metoda Redlich-Kister, generalizată de Herington.

Partea experimentală

Reactivii. Reactivii folosiți pentru cercetarea echilibrului lichid — vapori în sistemul menționat, au fost supuși, în prealabil, unei atente purificări prin rectificare, folosindu-se în acest scop o coloană de rectificare cu 40 de talere. Puritatea reactivilor s-a stabilit pe baza determinării indicelui de refracție la temperatura de 20°C și a temperaturii de fierbere, determinată la presiunea de 760 mm Hg. Valorile obținute s-au comparat cu cele existente în literatură, tabelul 1.

După cum se observă din tabelul 1, valorile proprietăților fizice ale reactivilor utilizați sînt apropiate de cele găsite în literatură, fapt ce atestă înalta puritate a acestora.

Aparatura. Pentru cercetarea echilibrului lichid — vapori al amestecului binar eter diizopropilic — monoclorbenzen, s-a folosit un aparat de tip Buşmakin [8], cu circulație termosifonică a amestecului, căruia i s-au adus o serie de modificări care au permis măsurarea mai precisă a temperaturii și extragerea mai corectă a probelor din cele două faze [9].

Temperatura de fierbere a amestecurilor s-a măsurat cu o precizie de $\pm$ 0,1°C, la presiunea de 760 mm Hg, menținută constantă cu ajutorul unui manostat electric, descris mai înainte de Mihăilă și Bendescu [10].

Metoda de lucru. Amestecurile de eter diizopropilic — monoclorbenzen, în diferite proporții, au fost introduse succesiv în fierbătorul aparatului și au fost încălzite, treptat, pînă la temperatura de fierbere. Avînd grijă ca presiunea din sistem să fie constantă și egală cu 760 mm Hg, fierberea și condensarea au fost conduse cu o intensitate corespunzătoare de

Tabelul 1

COMPARAREA DATELOR PRIVITOARE LA PROPRIETĂȚILE FIZICE ALE REACTIVILOR PURIFICAȚI CU CELE EXISTENTE ÎN LITERATURĂ

Reactivii	Indicele de refracție, n_D^{20}		Temperatura de fierbere la presiunea de 760 mm Hg, °C	
	experimental	literatură	experimental	literatură
Eter diizopropilic	1,3682	1,3680 [5]	68,2	64,4 [6]
Monoclorbenzen	1,5250	1,5251 [7]	132,7	132,1 [7]

3 ml/min, timp de 90 de min, durată suficientă pentru atingerea stării de echilibru. După acest interval de timp, s-au preluat cîte două probe de circa 1 ml din cele două faze, folosindu-se fiole cu manta de răcire.

Pentru determinarea compoziției fazelor, la echilibru, s-a folosit metoda refractometrică. În acest scop, s-a stabilit dependența indicelui de refracție de compoziția amestecului binar eter diizopropilic—monoclorbenzen, la temperatura de 20°C, cu un refractometru Abbé prevăzut cu termostat. Datele referitoare la această dependență sînt prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2

INDICELE DE REFRACȚIE AL UNOR AMESTECURI SINTETICE DE ETER DIIZOPROPILIC — MONOCLORBENZEN

Conținutul eterului diizopropilic în amestec, moli %	n_D^{20}
0,0	1,5250
10,0	1,5132
20,0	1,4905
30,0	1,4732
40,0	1,4567
50,0	1,4410
60,0	1,4265
70,0	1,4122
80,0	1,3965
90,0	1,3824
100,0	1,3682

Pe baza datelor din tabelul 2, s-a construit o diagramă indice de refracție — compoziție, care a servit pentru determinarea, prin interpolare, a compoziției fazelor la echilibru.

Rezultatele experimentale

Datele referitoate la echilibrul lichid — vapori al sistemului eter diizopropilic — monoclorbenzen, determinate la presiunea de 760 mm Hg, sînt prezentate în tabelul 3. Conținutul eterului diizopropilic, exprimat în procente molare, în faza lichidă s-a notat cu x_1, iar în faza de vapori cu y_1. Temperatura de fierbere și compoziția fazelor la echilibru s-au determinat experimental, iar presiunile de vapori a componenților puri, p_1^0 și p_2^0, coeficienții de activitate, γ_1 și γ_2, și $\lg \frac{\gamma_1}{\gamma_2}$, mărimi necesare la verificarea consistenței termodinamice a datelor de echilibru s-au calculat pe baza relațiilor cunoscute [11].

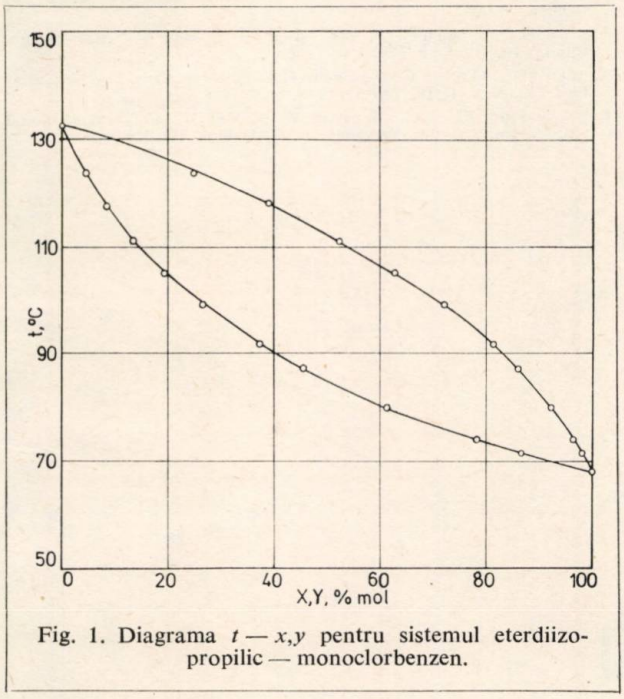


Fig. 1. Diagrama $t - x,y$ pentru sistemul eterdiizopropilic — monoclorbenzen.

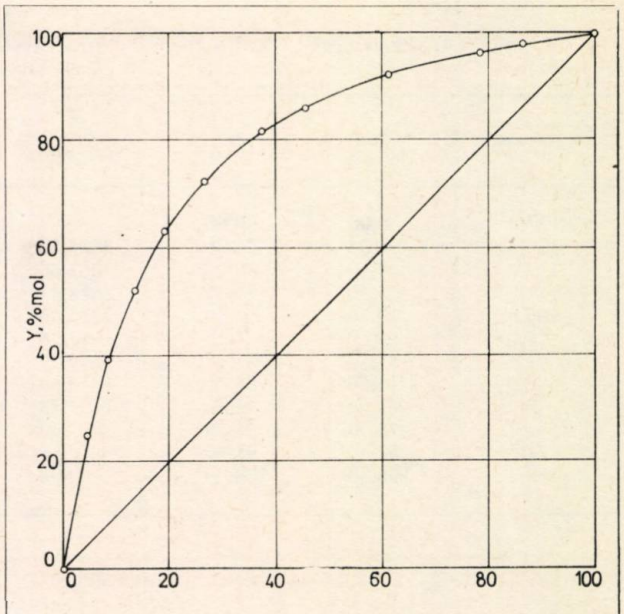


Fig. 2. Diagrama $y - x$ pentru sistemul eter diizopropilic — monoclorbenzen.

Cu datele din tabelul 3, în figurile 1 și 2, s-au construit diagramele $t - x,y$ și $y - x$ pentru sistemul studiat.

Din figurile 1 și 2, se constată că, la presiunea de 760 mm Hg, sistemul studiat nu prezintă amestecuri azeotrope.

Verificarea termodinamică a datelor experimentale

Consistența termodinamică a datelor experimentale de echilibru s-a verificat prin metoda Redlich-Kister generalizată de Herington [11]. Pentru aceasta, cu ajutorul datelor din tabelul 3, s-a reprezentat grafic, în figura 3, dependența $\lg \frac{\gamma_1}{\gamma_2}$ de compoziția fazei lichide, din care, prin integrare grafică, s-a obținut $A = 0{,}014985$, $B = -0{,}01792$ și integrala $I = \int_0^1 \lg \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx = -0{,}002935$ unități de arie.

Valoarea absolută a suprafeței hașurate, $\Sigma = 0{,}032905$, iar abaterea, $D = I \times 100/\Sigma = 8{,}9196$. Termenul $J = 150 \times \theta / T_{min}$, în care θ — diferența între temperaturile de fierbere a componenților și T_{min} temperatura de fierbere a componentului ușor volatil, (K) s-a găsit egal cu 28,34. Întrucît este îndeplinită condiția $D < J$, rezultă că datele exprimentale obținute sînt corect determinate.

Tabelul 3

DATE REFERITOARE LA ECHILIBRUL LICHID-VAPORI, ÎN SISTEMUL ETER DIIZOPROPILIC-MONOCLORBENZEN, LA PRESIUNEA DE 760 mm Hg

Temperatura de fierbere, °C	x_1, moli %	y_1, moli %	p_1^0, mm Hg	p_2^0, mm Hg	γ_1	γ_2	$\lg\frac{\gamma_1}{\gamma_2}$
137,2	0,00	0,00	—	760,00	1,2000	1,0000	0,0792
123,5	4,55	24,76	3525,26	597,81	1,1731	1,0021	0,0684
117,5	8,40	39,20	3063,64	502,36	1,1576	1,0041	0,0618
111,2	13,50	52,30	2628,43	415,18	1,1201	1,0094	0,0452
105,0	19,30	63,10	2246,56	341,27	1,1060	1,0183	0,0359
99,0	26,50	72,20	1917,96	279,90	1,0796	1,0269	0,0217
91,5	37,50	81,60	1559,59	215,71	1,0603	1,0372	0,0096
87,0	45,50	86,20	1370,44	183,16	1,0506	1,0506	0,0000
79,8	61,40	92,40	1104,78	139,28	1,0350	1,0740	−0,0160
74,0	78,40	96,50	921,60	110,41	1,0150	1,1153	−0,0409
71,5	86,60	98,00	849,50	99,50	1,0121	1,1400	−0,0517
68,2	100,00	100,00	760,00	87,30	1,0000	1,1700	−0,0682

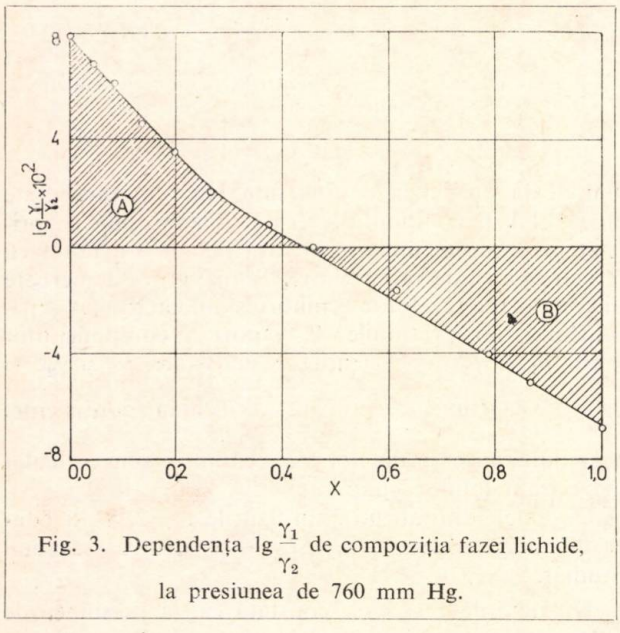


Fig. 3. Dependența $\lg\frac{\gamma_1}{\gamma_2}$ de compoziția fazei lichide, la presiunea de 760 mm Hg.

Concluzii

1. S-a cercetat echilibrul lichid-vapori al sistemului binar, eter diizopropilic-monoclorbenzen, la presiunea de 760 mm Hg. Cu datele obținute, s-au construit diagramele t—x,y și y—x, ale sistemului.

2. Determinările la presiunea menționată, pe întreg intervalul de concentrație, au arătat că sistemul cercetat nu prezintă amestecuri azeotrope.

3. Verificarea termodinamică a datelor experimentale, prin metoda Redlich-Kister-Herington, a arătat că acestea sînt corect determinate.

Bibliografie

1. Kogan, V. B., Fridman, V. M. și Kafarov, V. V., Ravnovesie mejdu jidkostiu i parom, Izd. „Nauka", Moskva-Leningrad, 1966.
2. Molocinikov, M. L., Kudryavțeva, T. S. și Kogan, V. B. Zhur, prikl. khim., **43**, 1970, p. 2348.
3. Molocinikov, M. L., Kudryavțeva, T. S. și Kogan V. B Zhur. prikl. khim., **43**, 1970, p. 2346.
4. Ramchandran. S., Bardanjan, A. și Satynarayana, M., J. Chem. Eng. Jpn., **8**, 1975, p. 400.
5. Djabadze, S. A., Peremîșlin, V. A., Gaz. prom-sti, **7**, 1962, p. 14.
6. * * * Spravocinik himika, tom I, Gosudarstvenoe naucinotekniceskoe izdatelistvo himiceskoi literaturî, Leningrad-Moskva, 1962, p. 663 și 638.
7. * * * Manualul inginerului chimist, vol. I, Ed. tehnică, București, 1951, p. 428.
8. Bușmakin, I. N. și Voejkova, E. D., Zhur. prikl. khim., **32**, 1959, p. 812.
9. Ababi, V., Mihăilă, Gh. și Cruceanu, M., Rev. Roum. Chim., **10**, 1965, p. 793.
10. Mihăilă, Gh. și Bendescu, Gh. Anal. șt. Univ. „Al. I. Cuza" Iași, s.n., Secț. I. 11, 1965, p. 99.
11. Hala Ed., Pick, J., Fried, V. și Vilim, O., Vapour-Liquid Equilibrium, 2nd Ed., Pergamon Press, Oxford, 1967, p. 331.

ȘERBAN ION BLEJOIU
PETRE ROTARU
ALFRED SZABO
ION BRAȘOVEANU
LEONA NISTOR
VALENTIN TEODORESCU
LUMINIȚA UNGUR
IOAN V. NICOLESCU

Influența regimului de calcinare asupra proprietăților catalizatorului de Fe—Cr pentru conversia oxidului de carbon cu vapori de apă

D.C. 66.097.3:546.11

The aim of this work is to examine the correlations existing between the catalytic activity of the system $Fe_2O_3 - Cr_2O_3$, used in the conversion of carbon monoxid, and its physico-structural properties. It was established that the catalytic activity and the physico-structural properties of the solid vary as a function of the thermic treatment. The optimal value of the thermic treatment of the catalyst can be settled on this basis.

Reacția de conversie a oxidului de carbon cu vapori de apă s-a utilizat de aproape 50 de ani pentru obținerea hidrogenului. Catalizatorii folosiți lucrează de obicei în domeniul 340—550°C și conțin Fe_2O_3. Compusul catalitic activ este Fe_3O_4 care se formează prin reducerea cu abur și hidrogen la punerea în funcțiune a catalizatorului [1]. Adăugarea Cr_2O_3 inhibă creșterea cristalelor de magnetită în timpul funcționării, mărind considerabil viața utilă a catalizatorului [2]. Catalizatorii comerciali conțin aproape exclusiv oxid de fier și oxid de crom [3]. Fabricarea acestora se realizează prin procedee variate, obținîndu-se fie sub formă de extrudate, fie sub formă de tablete [4]. Deoarece în prezent conversia oxidului de carbon cu vapori de apă se realizează în majoritatea cazurilor la presiune, fabricarea prin tabletare tinde să devină generală, datorită rezistenței mecanice și a activității catalitice mai mari la catalizatorul tabletat în comparație cu cel extrudat [2].

Catalizatorii tabletați se fabrică de obicei prin reacția dintre sulfatul feros și alcalii; oxidul de crom poate fi adăugat ca bicromat sau ca anhidridă cromică înainte sau după precipitare [5—10]. Precipitatul este spălat, uscat, calcinat și tabletat. În unele cazuri tabletarea se efectuează înainte, fiind urmată de calcinare.

Tabletele de catalizator pentru conversia oxidului de carbon sînt de formă cilindrică, dimensiunile obișnuite fiind de 6—13 mm diametru și 3—13 mm lungime [11]. Dimensiunile tabletelor sînt determinate ca un compromis între căderea de presiune pe patul catalitic, costul producției pe de o parte și gradul de utilizare a materialului catalitic pe de altă parte. Viteza de reacție obținută pe un astfel de catalizator depinde nu numai de compoziția chimică a acestuia, ci și de proprietățile fizice, ca: structura poroasă, volumul de pori, distribuția dimensiunii porilor, dimensiunea particulelor și suprafața interioară [3]. Ansamblul proprietăților fizice și chimice este influențat de materiile prime și de toate fazele obținerii catalizatorului (precipitare, spălare, tratament termic, tabletare etc.) [12].

Avînd în vedere cele menționate, în această lucrare se propune să se efectueaze un studiu de corelație a activității catalitice cu proprietățile fizico-structurale pentru catalizatorul $Fe_2O_3 — Cr_2O_3$ de conversie a oxidului de carbon cu vapori de apă, în scopul stabilirii regimului optim de tratament termic al catalizatorului. S-a urmărit influența timpului și a temperaturii de tratament termic asupra pierderilor la calcinare, densităților aparente și reale, porozității, suprafeței specifice, rezistenței mecanice, compoziției de fază, dimensiunii cristalitelor și activității catalitice.

Partea experimentală

Materialul luat în studiu a fost obținut din sulfat feros, carbonat de amoniu și anhidridă cromică, prin precipitare, filtrare, spălare, malaxare și uscare la 110°C [6, 7].

Domeniul temperaturilor de calcinare (350—600°C) a fost ales după efectuarea unei analize termice cu o balanță „Setaram", asupra pulberii uscate. În intervalul de temperaturi cercetat (20—800°C) se constată o pierdere în greutate de 15,5%, astfel: între 20 și 600°C 12,5% și între 600 și 800°C, 3%. Scăderea în greutate a probei este însoțită de două efecte endoterme, la 108°C, datorită eliberării apei adsorbite de probă din atmosferă, și la 300°C, datorită descompunerii la oxizi (fig. 1).

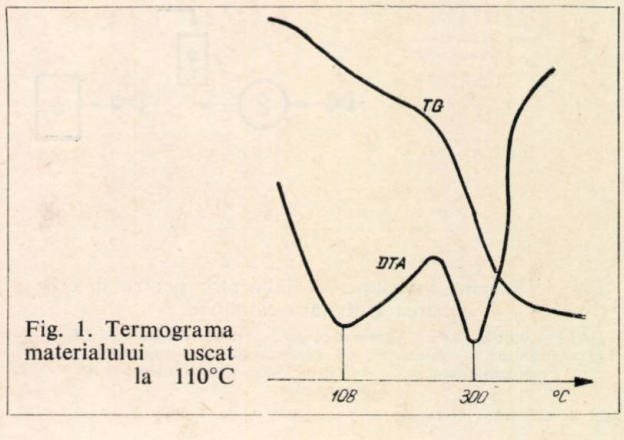


Fig. 1. Termograma materialului uscat la 110°C

Tabelul 1

CONDIȚIILE DE OBȚINERE A PROBELOR

Nr. probă	Tratament termic		Nr. probă	Tratament termic		Nr. probă	Tratament termic	
	timp, h	temperatura, °C		timp, h	temperatura, °C		timp, h	temperatura, °C
1	1	350	11	1	450	21	1	550
2	2	350	12	2	450	22	2	550
3	4	350	13	4	450	23	4	550
4	6	350	14	6	450	24	6	550
5	8	350	15	8	450	25	8	550
6	1	400	16	1	500	26	1	600
7	2	400	17	2	500	27	2	600
8	4	400	18	4	500	28	4	600
9	6	400	19	6	500	29	6	600
10	8	400	20	8	500	30	8	600

Cantități egale de material uscat s-au calcinat la temperaturile: 350, 400, 450, 500, 550 și 600°C, timp de 1, 2, 4, 6 și 8 ore la fiecare temperatură (tabelul 1).

Pierderile la calcinare s-au exprimat procentual față de cantitatea inițială. Din fiecare probă, o parte s-a menținut sub formă de pulbere, iar alta s-a tabletat cu o presă hidraulică de laborator la presiunea de 4 tf/cm², menținînd presiunea două minute, obținîndu-se tablete cilindrice cu diametrul de 8 mm. Cu probele astfel obținute au fost efectuate determinări de:

— *densitate aparentă* utilizînd metoda cu mercur și de *densitate reală*, prin metoda picnometrului;

— *suprafață specifică*, prin metoda BET;

— *porozitate*, prin metoda de penetrare sub presiune a mercurului, cu un porozimetru Carlo-Erba, model 70H;

— *rezistență mecanică* la compresiune axială, cu un aparat Wolpert, tip ZR 60/300;

— *difracție de raze X* asupra unor probe montate pe un suport plan de 20×10×1,5 mm. Înregistrările s-au făcut pe un difractometru Phillips PW 1410 echipat cu goniometru vertical. S-a utilizat un tub cu anod de cupru lucrînd la 24 mA și 40 kV. Pentru înregistrarea semnalului s-a folosit un contor proporțional. Radiația a fost monocromatizată cu ajutorul unui monocromator cu cristal curbat, din grafit, montat în fasciculul difractat.

Deoarece separarea dubletului $K\alpha_1$, $K\alpha_2$ este mică în comparație cu lărgimea observată experimental, s-a neglijat contribuția acestei separări la lărgimea profilelor.

Viteza de explorare a fost de 1/8 (°2θ) iar viteza de deplasare a hîrtiei, 5 mm/min.

S-a aproximat funcția ce descrie influența aparaturii asupra maximelor de difracție, precum și funcția ce descrie profilul real al probei, prin funcții Lorentz [13].

În acest caz, între semilărgimea profilului observat, $B_{1/2}$, semilărgimea profilului probei etalon, $b_{1/2}$ și semilărgimea profilului adevărat, $\beta_{1/2}$, există relația simplă:

$$B_{1/2} = b_{1/2} + \beta_{1/2} \tag{1}$$

Mărimile $\beta_{1/2}$ calculate cu această relație se introduc în formula Scherrer:

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta_{1/2} \cos \theta} \tag{2}$$

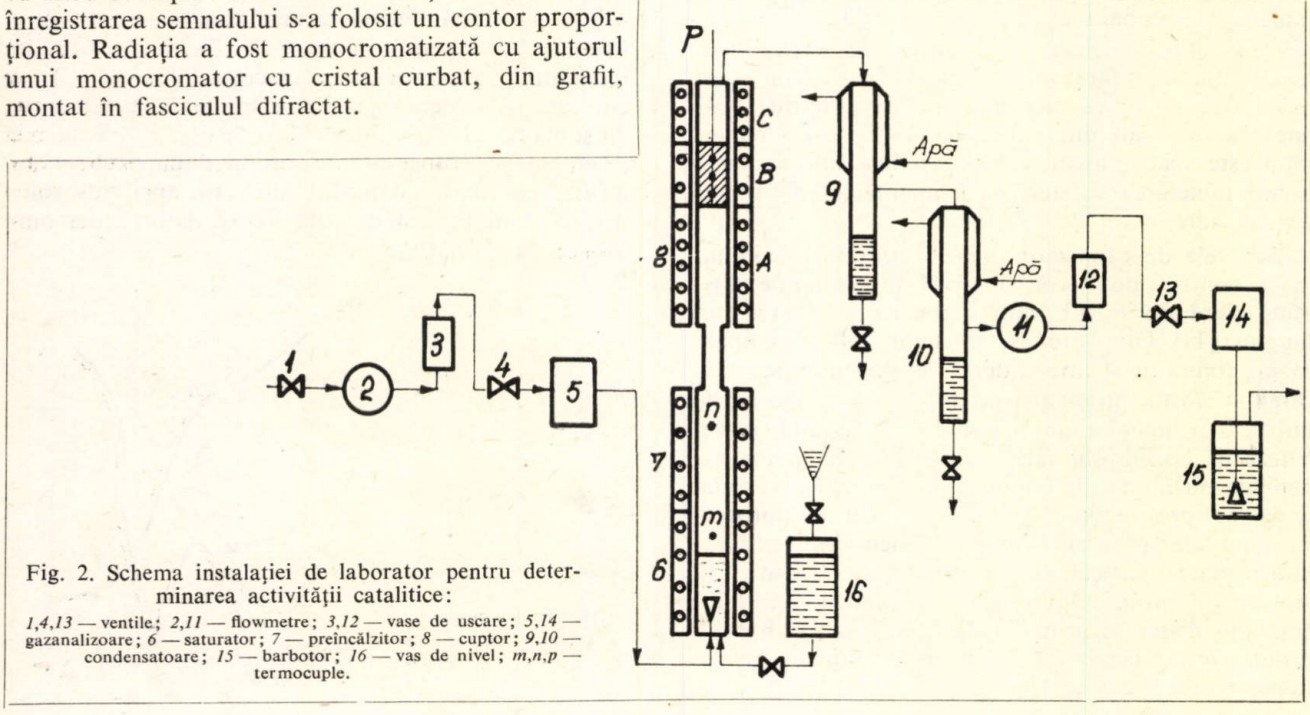


Fig. 2. Schema instalației de laborator pentru determinarea activității catalitice:

1,4,13 — ventile; *2,11* — flowmetre; *3,12* — vase de uscare; *5,14* — gazanalizoare; *6* — saturator; *7* — preîncălzitor; *8* — cuptor; *9,10* — condensatoare; *15* — barbotor; *16* — vas de nivel; *m,n,p* — termocuple.

cu ajutorul căreia s-a calculat dimensiunea medie de cristalit, D_{hkl}, pe o direcție perpendiculară pe planul descris de indicii Miller (*hkl*).

În relația (2), λ este lungimea de undă a radiației, θ, unghiul Bragg, iar k, o constantă care depinde de forma cristalitelor și de indicii Miller. Se adoptă pentru constanta k valoarea de 0,9 [14].

Pentru determinarea dimensiunii cristalitelor s-au ales din imaginea de difracție, indexată în sistemul romboedral, următoarele reflexe: (110), (210), (220), (321), ($2\bar{1}\bar{1}$).

— *microscopie electronică* prin transmisie, cu un microscop tip JEM-120, la tensiune de accelerare de 100 kV. Pentru a se asigura transparența probelor la fasciculul de electroni, pulberile au fost mojarate fin și înglobate într-o peliculă de colodiu 2% în acetat de amil. Pelicula de colodiu cu pulberea înglobată a fost culeasă pe apă, pe suporții de probe ai microscopului, care constau din grile de cupru de diametru 3 mm. S-au obținut astfel imagini de microscopie electronică, pe unele dintre ele făcîndu-se și microdifracție de electroni;

— *activitate catalitică*, cu o instalație a cărei schemă este prezentată în figura 2.

Accesul gazelor se face prin ventilul cu ac *1* se dozează cu flowmetrul *2* și se usucă în vasul cu clorură de calciu *3*. Prin ventilul *4* gazul trece spre gazanalizorul *5* tip URAS -2, unde se măsoară concentrația oxidului de carbon, apoi gazul preia vaporii de apă prin barbotare în saturatorul *6*. Amestecul abur-gaz se aduce la o temperatură apropiată de cea a reacției în preîncălzitorul *7* și intră în reactorul catalitic *8*.

În zona *A* a reactorului, amestecul se încălzește la temperatura de reacție, în zona *B* străbate patul catalitic, iar în zona *C* iese din stratul de catalizator.

Amestecul rezultat trece succesiv prin 2 condensatoare răcite cu apă *9* și *10*.

Gazul la ieșire este măsurat prin flowmetrul *11*, uscat în uscătorul *12* și prin ventilul *13* trece prin gazanalizorul *14* unde se măsoară din nou concentrația oxidului de carbon. Înainte de eliminarea în atmosferă, barbotează prin barbotorul cu frită *15*. Controlul temperaturilor în saturator, în preîncălzitor și în reactor se face cu termocuplele *m*, *n* și *p*.

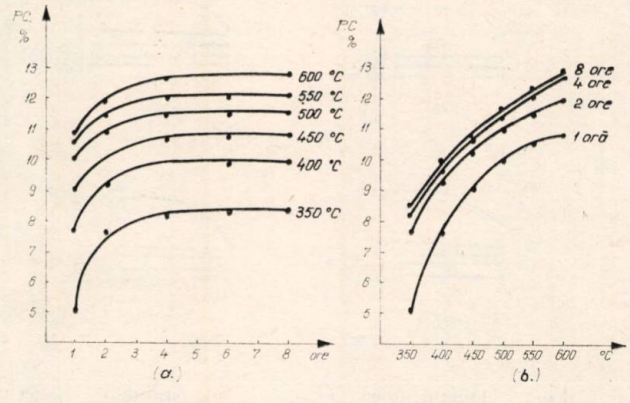


Fig. 3. Pierderile la calcinare în funcție de timpul de calcinare (*a*) pentru diferite temperaturi și în funcție de temperatura de calcinare (*b*) pentru durate diferite.

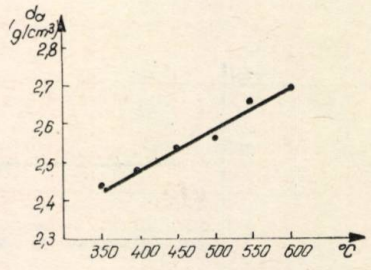


Fig. 4. Dependența densității aparente a tabletelor de temperatura de calcinare.

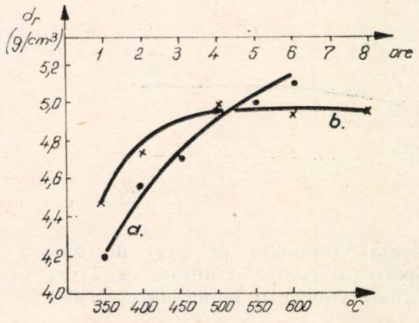


Fig. 5. Dependența densității reale de temperatură (*a*) pentru o durată de 4 ore și de timpul de calcinare (*b*) pentru temperatura de 500°C.

Încălzirea saturatorului, a preîncălzitorului și a reactorului este electrică, instalația dispunînd pentru fiecare zonă a sa de posibilități de programare a temperaturii. Nivelul apei în saturator se menține constant cu ajutorul vasului de nivel *16*, situat lîngă saturator.

Pentru efectuarea testului de activitate, tabletele au fost sfărîmate și sortate, alegîndu-se fracția 0,5—0,8 mm pentru a se elimina influența fenomenelor de difuziune internă [15, 16].

Volumul granulelor de catalizator a fost întotdeauna 2 cm³. Pentru a se uniformiza din punct de vedere termic stratul catalitic, catalizatorul s-a diluat cu 3 cm³ ceramică de aceeași granulație. Gazul folosit pentru experiențe a avut compoziția, în procente de volume: CO 19—23, CO_2 9—11; H_2 65—67; N_2 2—3; CH_4 0,1—0,2; O_2 0,1—0,2.

Reducerea catalizatorului s-a făcut astfel: s-a încălzit în curent de gaz cu compoziția de mai sus cu 60°C/h pînă la 360°C, începînd cu 180°C adăugîndu-se și vapori de apă; s-a menținut la 360°C 24 ore pentru reducere, apoi temperatura s-a ridicat la 450°C pentru desulfurare. Controlul desulfurării s-a făcut cu soluție de acetat de cadmiu.

Reacția de conversie a oxidului de carbon s-a efectuat la 2 viteze volumare, 2 500 și 5 000 h^{-1}, în domeniul de temperaturi 360—450°C, la un raport volumar abur/gaz de 0,93—0,98.

Pentru compararea probelor testate s-au calculat vitezele aparente de reacție în moli CO transformat într-o oră de un gram de catalizator.

Rezultate și discuții

Urmărind pierderile la calcinare (fig. 3), se constată dependența acestora de timpul și de temperatura de calcinare.

Pierderile la calcinare cresc clar cu timpul pentru o anumită temperatură, pînă la 4 ore, după care rămîn constante. Influența temperaturii de calcinare asupra

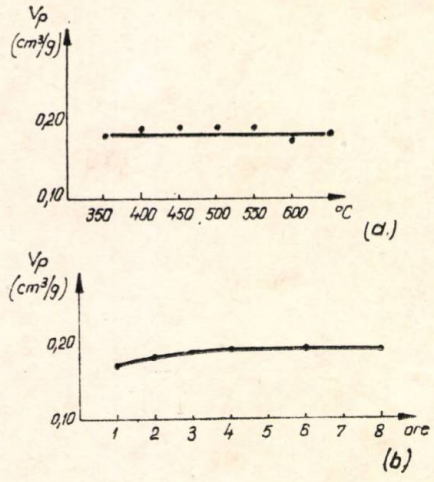


Fig. 6. Dependența volumului de pori de temperatura de calcinare (*a*) pentru o durată de 4 ore și de timpul de calcinare (*b*) pentru temperatura de 500°C.

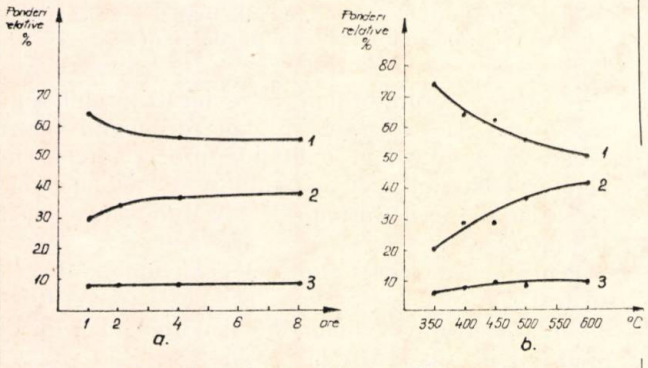


Fig. 7. Ponderile relative ale porilor după raze; *a* — în funcție de timpul de calcinare, pentru temperatura de 500°C; *b* — în funcție de temperatura de calcinare pentru o durată de 4 ore.
1 — pori cu raze de 37,5—200Å; *2* — pori cu raze de 200—700 Å; *3* — pori cu raze de 700—75000 Å.

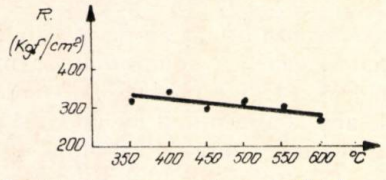


Fig. 8. Rezistența mecanică a tabletelor la compresiune axială în funcție de temperatura de calcinare.

pierderilor la calcinare se manifestă, de asemenea, în domeniul de temperaturi studiat: pentru un anumit timp de calcinare, pierderile la calcinare cresc continuu cu creșterea temperaturii.

Nu s-au observat variații ale densității aparente cu timpul la calcinare. Acestea variază însă liniar cu temperatura de calcinare, după cum reiese din figura 4.

Densitatea reală crește cu temperatura, și, spre deosebire de densitatea aparentă, crește de asemenea și cu timpul de calcinare pînă la 4 ore, după care rămîne constantă (fig. 5), ceea ce era de așteptat avînd în vedere evoluția pierderilor la calcinare, prezentată în figura 3.

Dependența volumului total de pori de temperatura, respectiv de timpul de calcinare, este ilustrată în figura 6.

Volumul de pori nu variază cu temperatura de calcinare (fig. 6a) și crește foarte puțin cu creșterea timpului de calcinare, această creștere observîndu-se numai pînă la 4 ore (fig. 6 b).

Influența timpului, respectiv a temperaturii de calcinare asupra ponderilor relative ale porilor după raze se prezintă în figura 7.

Ponderea relativă a porilor de raze 37,5—200 Å scade pînă la 4 ore de calcinare, concomitent cu creșterea celei a porilor de raze 200—700 Å, ambele rămînînd constante între 4 și 8 ore (figura 7 a), pe cînd în cazul porilor de dimensiuni mari 700—75 000 Å nu se modifică cu timpul de calcinare.

Ponderea relativă a porilor de raze 37,5—200 Å scade continuu între 350—600°C, concomitent cu creșterea ponderii volumului porilor de dimensiuni 200—700 Å (fig. 7 b). Pe același interval de temperaturi, ponderea relativă a porilor cu raze 700—75 000 Å crește cu numai 3%.

Din măsurătorile de suprafață specifică se constată o diferențiere a probelor în funcție de tratamentul termic. Suprafața specifică crește continuu cu timpul de calcinare pentru temperaturile de 350 și 400°C și scade cu timpul, pentru temperaturi de calcinare mai ridicate. Pentru aceeași durată de calcinare suprafața specifică crește pînă la 500°C, după care scade. Spre exemplu, suprafața maximă, 65 m^2/g, se obține calcinînd materialul o oră la 500°C, iar cele mai mici valori ale suprafeței specifice 33 și 32 m^2/g le au probele calcinate cîte 4 ore la 350°C și respectiv la 600°C. Probele calcinate la 500°C 4 și 8 ore au 55 și respectiv 40 m^2/g.

Din măsurătorile de rezistență mecanică la compresiune axială nu se constată variații ale acesteia cu

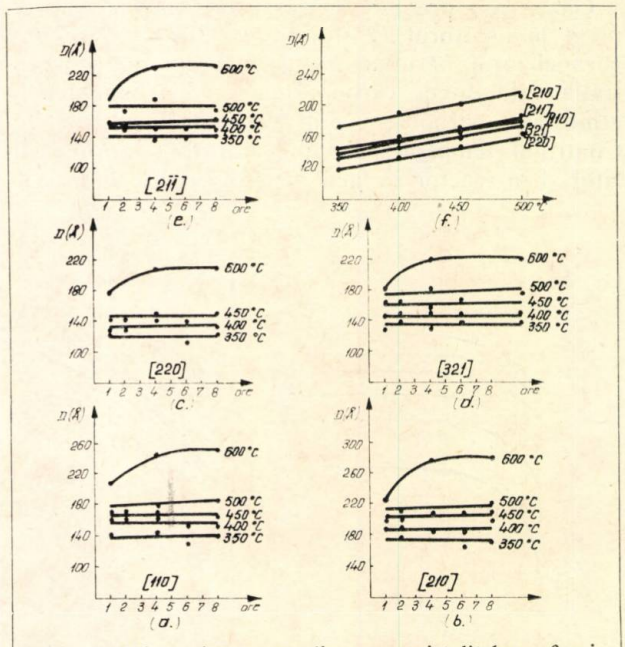


Fig. 9. Dimensiunea medie a cristalitelor fazei α-Fe_2O_3 în funcție de timpul (*a*—*e*) și temperatura (*f*) de calcinare pe direcțiile cristalografice (110), (210), (220), (321) și ($2\bar{1}\bar{1}$).

timpul de calcinare. Se constată totuși o scădere ușoară a acesteia cu temperatura de calcinare (fig. 8).

Scăderea rezistenței mecanice cu temperatura de calcinare se datorește apariției tensiunilor interne în macroparticulele ce compun catalizatorul [4, 17], tensiuni cu atît mai mari cu cît materialul supus tabletării este mai calcinat.

Se remarcă că pe întreg domeniul de temperaturi studiat, rezistența mecanică are valori ridicate, indicînd proprietăți bune de tabletare a materialului [2, 4].

În imaginile de difracție a razelor X, obținute în scopul determinării evoluției dimensiunilor cristalitelor în funcție de timpul și de temperatura de calcinare, s-au identificat maximele fazelor cristaline γ-Fe_2O_3 și α-Fe_2O_3 și nu s-au observat acelea ale fazei Cr_2O_3. Acest fapt, precum și măsurătorile de constantă de rețea, dovedesc că Cr_2O_3 formează cu Fe_2O_3 o soluție solidă [12, 17—20].

Faza α-Fe_2O_3 se identifică în toate probele, fiind însoțită de faza γ-Fe_2O_3 pînă la 450°C. Imaginile de difracție ale probelor calcinate la 500, 550, 600°C conțin în exclusivitate maximele fazei α-Fe_2O_3. Mărind temperatura de calcinare progresiv de la 350 la 500°C pe imaginile de difracție se observă diminuarea continuă a fazei γ-Fe_2O_3 și sporirea fazei α-Fe_2O_3.

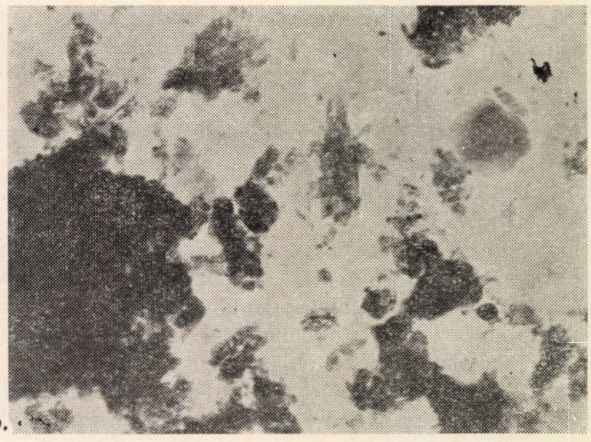
La 500°C maximele fazei γ-Fe_2O_3 dispar complet. Din acest motiv, s-a urmărit numai evoluția dimensiunii medii a cristalitelor fazei α-Fe_2O_3. Modificarea acestei dimensiuni în funcție de timpul de calcinare la diferite temperaturi (fig. 9a—9e) evoluează asemănător pentru direcțiile cristalografice [110, 210, 220, 321, $2\bar{1}\bar{1}$].

Se constată că la temperaturile de calcinare 350, 400, 450 și 500°C, cristalitele fazei α-Fe_2O_3 nu cresc cu timpul de calcinare; la 600°C ele cresc cu timpul de calcinare pînă la 4 ore și nu se mai modifică între 4 și 8 ore.

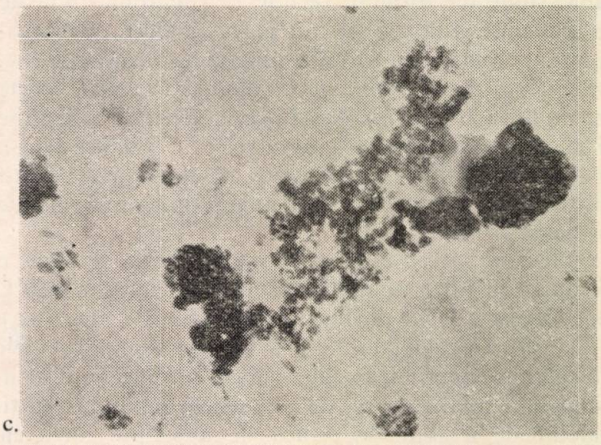
Din datele prezentate rezultă că se pot utiliza niște valori medii.

Făcînd media valorilor obținute pentru mai multe durate de calcinare, pentru temperaturile 350, 400, 450, 500°C s-a trasat graficul din figura 9 f. Rezultă o creștere preferențială a cristalitelor cu temperatura de calcinare. Ele cresc mai puțin pe direcția (220) și cresc accentuat pe direcția (210), creșterile pe direcțiile (321), ($2\bar{1}\bar{1}$) și (110) fiind asemănătoare între ele și plasîndu-se între acelea ale direcțiilor (220) și

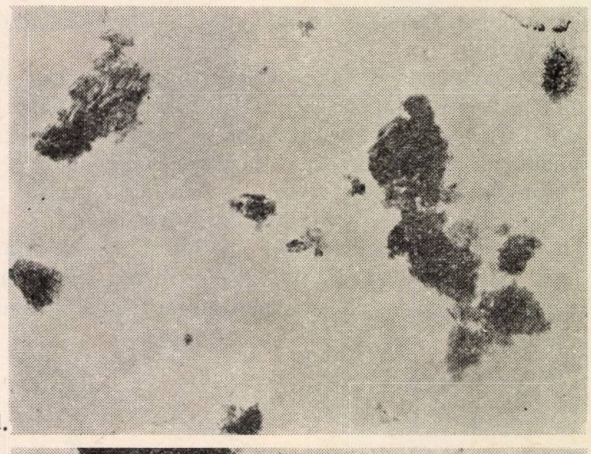
a.



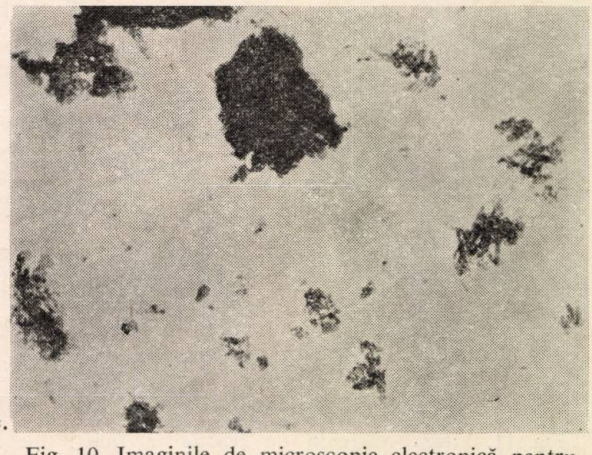
b.



c.



d.



e.

Fig. 10. Imaginile de microscopie electronică pentru probe supuse mai multor regimuri de calcinare: *a)* 350°C — 4 ore; *b)* 500°C — 1 oră; *c)* 500°C — 4 ore; *d)* 500°C — 8 ore; *e)* 600°C — 4 ore.

(210). Această tendință de creștere preferențială după direcția (210) a fost remarcată și la formarea monocristalelor de α-Fe_2O_3 pur la cristalizarea din fază gazoasă [21, 22].

Pentru a urmări fenomenele care însoțesc evoluția suprafeței specifice în funcție de condițiile de tratament termic, s-au utilizat imagini de microscopie electronică (fig. 10).

Din analiza acestor imagini rezultă că proba calcinată 4 ore la 350°C prezintă cu preponderență forma γ-Fe_2O_3 forma α-Fe_2O_3 existînd doar în cantitate foarte mică. Probele calcinate la 500 și la 600°C conțin mai ales forma α-Fe_2O_3.

De asemenea, se observă că la proba calcinată la 350°C pe lîngă particulele mari de oxid de fier de dimensiuni de ordinul zecilor de microni, indicate cu săgeată, există și o serie de particule mici, de dimensiuni micronice de formă alungită sau rotundă (fig. 10 a), care prezintă un aspect spongios cu pori foarte mici (cîteva zeci de Å). Acest aspect general se menține și la probele calcinate 1 oră la 500°C (figura 10 b), și 4 ore la 500°C (figura 10 c) cu deosebirea că atît particulele, cît și porii tind să aibă o dimensiune medie ceva mai mare.

Diferențe accentuate se remarcă dacă se face o comparație între imaginile probei calcinate la 600°C (fig. 10 e) și cele ale probei calcinate la 350°C (fig. 10 a).

La proba calcinată la 600°C, chiar și particulele cu cele mai mici dimensiuni evident au pori cu dimensiuni mai mari. Apare, de asemenea, tendința particulelor de a sinteriza, adică de a se uni între ele pentru a forma particule mai mari, prin formare de „gîturi".

Proba calcinată 8 ore la 500°C (fig. 10 d) prezintă un aspect apropiat de acela al probei calcinate la 600°C. Ca un rezultat al datelor de microscopie electronică, în ceea ce privește mărimea particulelor și a porilor, în funcție de timpul și de temperatura de calcinare, se poate face următoarea clasificare:

1. Probele calcinate 4 ore la 350°C, și calcinate o oră, respectiv 4 ore la 500°C, au atît particule mari de zeci de microni, cît și foarte multe particule mici,

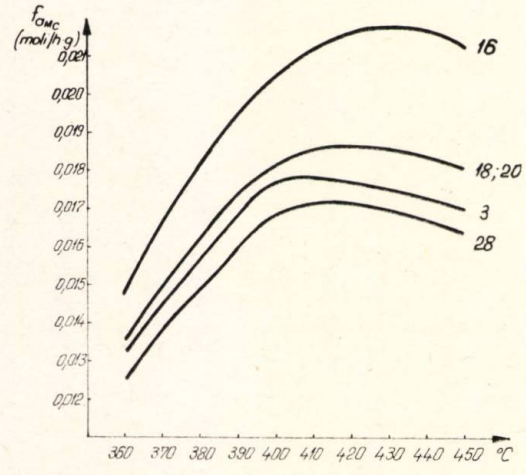


Fig. 11. Viteza aparentă de reacție în funcție de temperatură, la viteza volumară 2500 h^{-1}, pentru probele 3, 16, 18, 20 și 28.

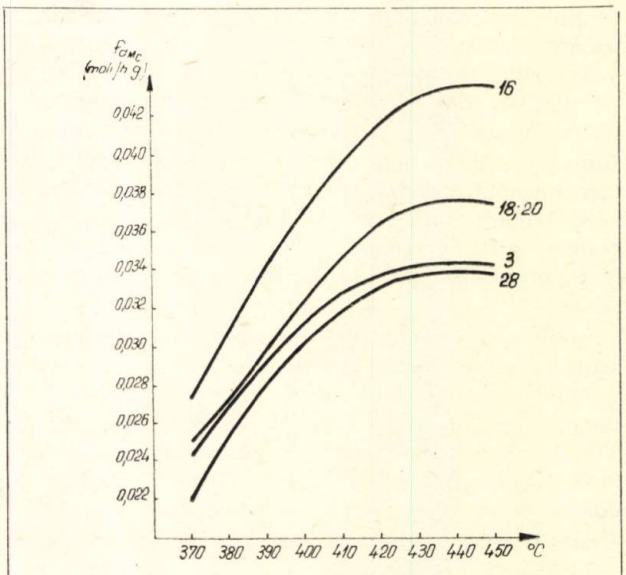


Fig. 12. Viteza aparentă de reacție în funcție de temperatură, la viteza volumară 5 000 h^{-1}, pentru probele 3, 16, 18, 20 și 28.

micronice, cu foarte mulți pori mici. Pe măsura creșterii temperaturii sau a timpului de calcinare apare o creștere în dimensiune a particulelor și a porilor;

2. Proba calcinată 4 ore la 600°C are particule mari, cu pori de dimensiuni de 2—3 ori mai mari decît cei din prima clasă;

3. Proba calcinată 8 ore la 500°C, intermediară, care are particule cu caracteristici asemănătoare cu cele ale probelor din primele două clase, mai asemănătoare totuși cu cele din clasa 2.

Dacă activitatea unui catalizator pentru o reacție specifică este definită drept cantitatea de produs transformată în unitatea de timp de unitatea de masă de catalizator, activitatea crește pe măsură ce suprafața specifică crește. Totuși frecvent, între activitate și suprafața specifică nu există o directă proporționalitate. Unul din motive este inaccesibilitatea interiorului datorită dimensiunilor mici ale porilor. O directă proporționalitate există atunci cînd se compară șarje ale aceluiași catalizator în aceeași reacție [1].

Avînd în vedere cele de mai sus și considerînd și celelalte proprietăți determinate în această lucrare, s-au selectat, pentru testele de activitate, acele probe care prezintă valori diferite ale acestor proprietăți și anume, probele: 3, 16, 18, 20 și 28 (tabelul 1).

În figurile 11 și 12 este redată dependența vitezei aparente de reacție de temperatura de lucru, pentru vitezele volumetrice 2 500 și respectiv 5 000 h^{-1}.

Analizînd figurile 11 și 12 rezultă că o diferențiere netă a probelor în ceea ce privește activitatea lor catalitică se poate face numai la temperaturi mai mari de 380°C. Activitatea maximă o are proba 16; probele 3 și 28 au activitatea cea mai scăzută. Se constată, pentru toate probele, o deplasare a maximului de activitate de la 420°C la 440—450°C atunci cînd viteza volumară crește de la 2 500 la 5 000 h^{-1}.

Probele 18 și 20 se plasează, ca activitate, între proba cu cea mai mare activitate și probele cu cea mai mică activitate. Diferența relativă de activitate se păstrează la ambele viteze volumare.

După cum rezultă din datele de activitate catalitică comportarea cea mai bună o prezintă proba 16, în concordanță cu faptul că această probă prezintă suprafața specifică cea mai mare (65 m^2/g).

Din analiza dimensiunilor medii ale cristalitelor fazei α-Fe_2O_3 se ajunge la constatarea că probele calcinate la 500°C, indiferent de timpul de calcinare (probele 16—20), au mărimea cristalitelor cuprinsă între 160 și 200 Å.

Urmărind datele prezentate în figurile 11, 12 și 9 se constată că probele ale căror dimensiuni de cristalite prezintă valori în jur de 180 Å au activitatea cea mai ridicată, fapt semnalat și în literatura de specialitate pentru acești catalizatori [23, 24]. Probele calcinate la temperaturile de 350 și 600°C (probele 3 și 28) care au cristalite de alte dimensiuni, precum și suprafețe specifice mai mici, au și cea mai mică activitate.

Urmărind activitatea probelor 16, 18 și 20, care au aceeași dimensiune a cristalitelor, (în jur de 180 Å), se constată o variație schimbată cu suprafața specifică.

Pentru alegerea unei variante optime de tratament termic al unui catalizator este necesară evaluarea tuturor caracteristicilor enumerate pînă în prezent.

Deoarece calitățile funcționale ale catalizatorilor sînt de cea mai mare importanță [1], în lucrarea de față s-a stabilit regimul optim de calcinare în funcție de rezistența mecanică la compresiune axială și de activitatea catalitică. Catalizatorul obținut prin varianta optimă de regim de calcinare va fi definit prin toate celelalte caracteristici: volumul de pori, distribuția porilor după raze, suprafața specifică, densități, compoziție de fază și dimensiuni ale cristalitelor.

Constatînd că rezistența mecanică (fig. 8) este bună pentru toate variantele de tratament termic, se consideră ca variantă optimă de calcinare, tratamentul termic aplicat catalizatorului *16*.

Bibliografie

1. * * * Joint Unido-Romania Centre Catalyst Manual, **1**, București 1976, p. 13—23.
2. * * * I.C.I. Catalyst Handbook, ed. Wolfe Scientific Books, London, 1970, p. 98.
3. Bohlbro, H., An Investigation on the Kinetics of the Conversion of Carbon Monoxide with water vapour over Iron Oxide Based Catalysts, ed. Gjellerup, Copenhaga 1969, pag. 12—19.
4. Furen, E. L., Ghernet, D. V., Semenova, T. A., Khim. Prom., nr. 4, 1972, p. 45.
5. Joffe, I. I., Pismen, L. M., „Cataliza eterogenă", Ed. tehnică, București, 1969, p. 291.
6. * * * Brevet RSR, nr. 58613.
7. * * * Brevet RSR, nr. 60169.
8. * * * Brevet Anglia, nr. 940.380.
9. * * * Brevet RFG, nr. 1235866.
10. * * * Brevet RSC, nr. 103455.
11. * * * Joint Unido-Romania Centre, Catalyst Manual, **2**, București, 1977, p. 25.
12. Vartolomei, I., Ciobanu, L., Brașoveanu, I., Melichian, I., Rev. Chim., **23**, nr. 4, 1972, p. 217.
13. Bally, D., Beneș, L., Mănăilă, R., Difracția razelor X și a neutronilor, Ed. tehnică, București, 1973, p. 277.
14. Klug, H. P., Alexander, L. E., X-Ray Diffraction Procedures ed. John Wiley and Sons, New York-London-Sydney, 1966, p. 512.
15. Atroscenko, V. I., Loboiko, A. I., Zasorin, A. P., Ukrain. Chim. Zhur., nr. 3, 1972, p. 253.
16. Paratella, A., Chim. Ind. (Milan), **47**, nr. 1, 1965, p. 38.
17. Furen, E. L., Ghernet, D. V., Semenova, T. A., Katal. katal., nr. 13, 1975, p. 107.
18. Mirkina, M., Kinetika i Kataliz. **2**, 1961, p. 867.
19. Ioviță, V. N., Șerban, S., Iovită, C., Popa, A., Franchy, R., Rev. Chim., **23**, nr. 12, 1972, p. 745.
20. Vancini, C. A., La sintesi dell'amoniaca, Milano, Ed. Hoepli, 1961, p. 382.
21. Bessières, J., Baro, R., J. Crystal Growth, nr. 18, 1973, p. 225.
22. Bessières, J., Baro, R., J. Crystal Growth, nr. 19, 1973, p. 218.
23. Ioviță, V. N., Ioviță, C., Șerban, S., Făclieru, A., Rev. Chim., **22**, nr. 4, 1971, p. 193.
24. Brașoveanu, I., Vartolomei, I., Rev. Chim., **23**, nr. 10, 1972, p. 594.

▲▲▲

brevet

COMPOZIȚIE PESTICIDĂ PE BAZĂ DE COMPUȘI ORGANICI CU FOSFOR CU VOLUM ULTRAREDUS

BREVET R.S.R. Nr. 62935

Compoziția conform invenției constă în asocierea nouă între 0.0-dimetil (1-hidroxi-2,2,2-tricloretil) fosfonat, ca substanță activă și un glicol ales dintre monoetilenglicol sau poliglicol, în raport de 1 — 2/2 — 4. Se poate adăuga dimetilformamidă în cantitate de 0,25 — 0,75 părți raportate la amestecul primilor doi componenți.

Experimentările din seră și cîmp au arătat că compozițiile cu volum ultraredus (VUR) ale triclorufonului au eficacitate foarte bună în combaterea ploșnițelor cerealelor (Eurygaster sp.) și gîndacul de Colorado (Leptinotarsa decemlineata Say), dăunători importanți ai culturilor de cereale și cartofi, cu pondere mare în agricultură.

Compoziția VUR prezintă următoarele avantaje:

— reduce prețul de cost al tratamentelor fitosanitare și al produselor agricole;

— prin aplicarea aviatică a pesticidelor tip VUR se înlătură în proporții de peste 90% decolările și aterizările;

— compoziția VUR poseda puncte de inflamabilitate ridicată, precum și stabilitate la temperaturi coborîte.

Dosar nr. 76 873 Int. Cl.[2]: A Cl N 9/36

Data înregistrării: 04.12.1973

Data publicării: 25.11.1977

Titulari:

Întreprinderea chimică-Dudești, București.

DUMITRU CISMARU
MAGDALENA MOMIRLAN
DOREL CRIȘAN

Studiul structural al oxidării titanului la temperaturi ridicate

D.C. 541.6:546.82:542.943

The oxidation of titanium in air at different temperatures from 300°C to 1250°C and at various time intervals has been studied. The titanium oxide layers of different colours, obtained at different temperatures, have been investigated by means of X-ray diffraction, optical and electronic microscopy. It was found that after treatment at 800°C — 900°C, the oxide layer is fragile and readily comes off the metal surface. The aspect of the oxide layer, obtained at 1000°C and around this temperature was studied and some additional information concerning the formation of some parallel oxide layers was obtained.

Datele publicate în literatură arată că procesul de oxidare a titanului este un proces complex, dar lipsește o interpretare unică a diverselor fenomene observate la temperaturi și presiuni de oxigen diferite [1—6].

S-a observat că structurile straturilor succesive, care apar la suprafața titanului, încălzit în aer, la diferite temperaturi, sînt mult mai complexe decît cele care se formează în oxigen pur. Această situație este determinată de solubilitatea oxigenului în titan, precum și de posibilitatea formării mai multor oxizi. Reproductibilitatea determinărilor experimentale este îngreuiată de impuritățile gazoase din titan și de diversele căi de pretratament pentru titan utilizate de cercetători.

Se știe că titanul are o mare afinitate pentru oxigen. O parte din cantitatea de oxigen se consumă pentru formarea oxizilor și altă parte se dizolvă în titan, contribuind la formarea straturilor saturate cu gaz [6]. În interpretarea mecanismului de oxidare, trebuie să se țină seama de acțiunea acestor două componente ale procesului de oxidare. La temperaturi și timpi de oxidare diferiți, predomină numai una din cele două direcții ale consumului de oxigen, dar se poate spune că, în general, indiferent de temperatura și timpul de oxidare, cantitatea de oxigen care contribuie la formarea oxidului este mai mare decît cantitatea de oxigen care difuzează în metal.

În această lucrare sînt descrise aspecte ale oxidării unor probe de titan, în aer, la diferite temperaturi, cuprinse între 300 și 1 250°C. Oxizii formați au fost analizați prin difracție de raze X și cu ajutorul microscopiei electronice. Sînt redate unele particularități ale comportării titanului la anumite temperaturi, privind aderența stratului de oxid pe metal.

Partea experimentală

Experiențele au fost făcute pe titan metalic, care conține următoarele impurități: 0,20% Fe; 0,10% Si; 0,10% Al; 0,01% Ni; 0,01% Cu; 0,005% V; 0,02% C; 0,05% N_2; 0,19% O_2.

S-au utilizat probe sub formă de plăci cu dimensiunile $30 \times 15 \times 0{,}3$ mm. După degresare cu cloroform și acetonă, probele au fost șlefuite pe hîrtie metalografică cu carbură de siliciu pînă la granulație de 600, apoi pe alumină, pînă la granulație de 0,05 μ, după care a urmat o polizare electrolitică [5]. Înainte de a fi supuse oxidării, eșantioanele au fost supuse recoacerii la temperatură ridicată (850°C) și în vid înaintat (10^{-6} mm Hg).

S-a urmărit oxidarea în aer a eșantioanelor de titan, prin măsurarea variației lor de greutate, în timp. În acest scop, probele s-au suspendat periodic într-un cuptor electric vertical, în care temperatura a fost menținută constantă cu ajutorul unui termoregulator proporțional confecționat pentru termocuplul Pt—Pt Rh, plasat în zona de reacție la o distanță de 0,5 cm de probă. Eroarea măsurării temperaturii a fost $\pm 0{,}5$°C.

Titanul a fost menținut în aer timp de 17 ore la 300°C, 12 ore la 550°C, 4 ore la 850°C, o oră pînă la 4 ore la 1000°C și 16 ore la 1250°C. După răcire, eșantioanele de oxizi de titan au fost supuse unui studiu amănunțit prin difracție de raze X și prin microscopie optică și electronică.

Spectrele de difracție a razelor X au fost obținute cu ajutorul unui aparat TUR-M 42, echipat cu un difractometru HZG-3 și sistem electronic de înregistrare pe hîrtie. S-a utilizat radiația Cu K α.

În ceea ce privește analiza probelor cu ajutorul microscopiei electronice, s-a utilizat microscopul electronic cu baleiaj tip JEOL JSM 50 A, cu o putere de rezoluție de 100 Å, utilizînd tensiunea de accelerare 25 kV Probele au fost înclinate la 45°. S-au fotografiat microstructurile oxizilor.

Rezultate și discuții

Prin încălzirea probelor de titan în aer la diferite temperaturi și intervale de timp, se obțin pelicule superficiale de oxizi de titan divers colorate (vezi tabelul 1).

Tabelul 1

CULOAREA PELICULEI DE OXIZI DE TITAN, OBȚINUTĂ EXPERIMENTAL ÎN CONDIȚII DIFERITE DE TEMPERATURĂ ȘI TIMP

Temperatura de oxidare, °C	Timpul de oxidare, ore	Culoarea suprafeței externe a peliculei de oxizi
300	17	galben-auriu
300—500	17	albastru-strălucitor
550	12	violet
850	4	alb
700—900	6	alb-slab cenușiu
1 000	1	galben deschis
	4	galben roz-strălucitor
1 250	17	roz-strălucitor

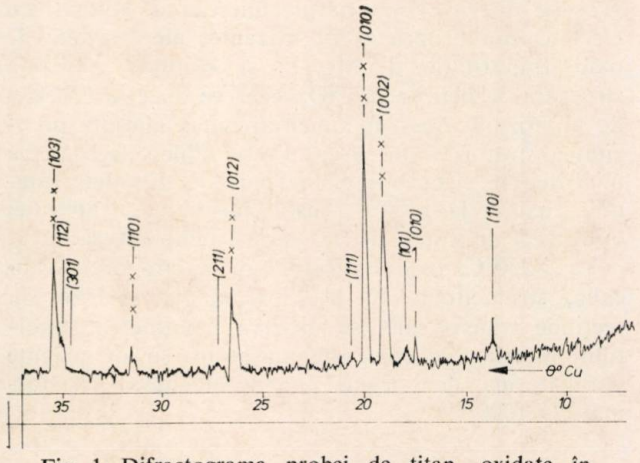


Fig. 1. Difractograma probei de titan, oxidate în aer la 550°C, timp de 12 ore:
—x—x— Ti; — TiO_2

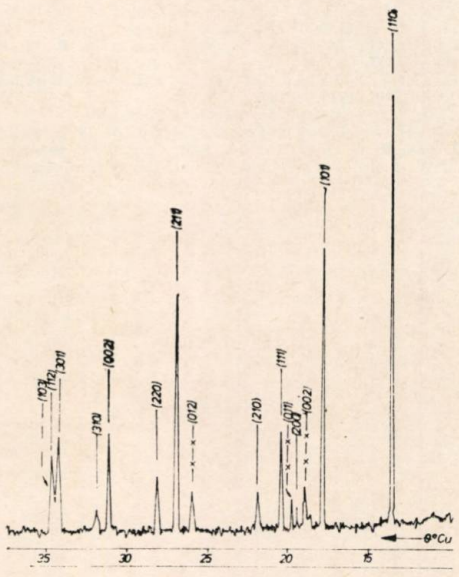


Fig. 2. Difractograma probei de titan, oxidate în aer la 1 000°C, timp de o oră:
— TiO_2

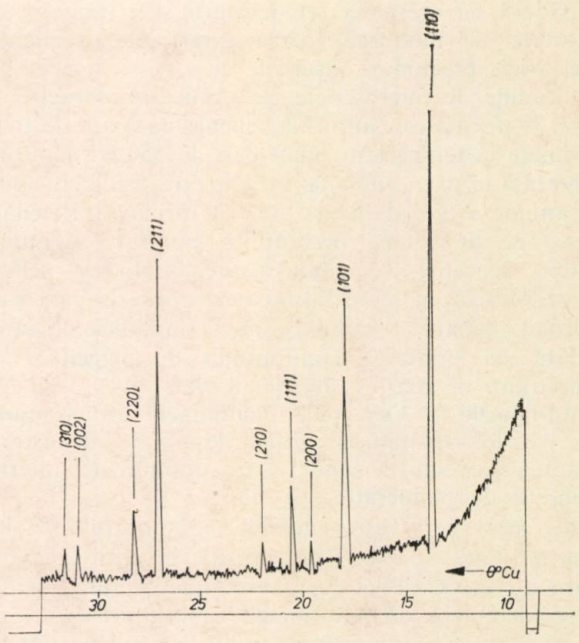


Fig. 3. Difractograma probei de titan, oxidate în aer la 850°C, timp de 4 ore:
—x—x— Ti; — TiO_2.

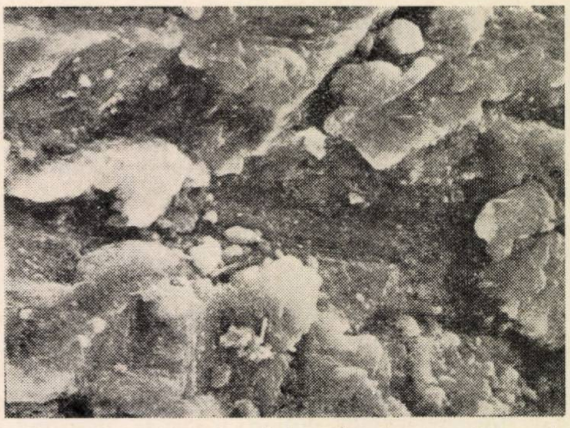


Fig. 4. Suprafața titanului oxidat în aer, 12 ore la 550°C (x3000).

Fig. 5. Suprafața titanului oxidat în aer, 4 ore la 850°C (x3000).

Odată cu creşterea temperaturii şi a timpului de oxidare, se modifică forma exterioară a peliculei de oxizi, precum şi însuşirile ei.

Studiile de microscopie electronică şi difracţie de raze X efectuate de autori la pelicule de oxizi de titan formate la temperaturi mai mari de 550°C, confirmă prezenţa în oxizi numai a unei singure specii cristaline şi anume a bioxidului de titan în formă rutil, ceilalţi oxizi de titan fiind prezenţi în cantităţi de numai cîteva procente. Cu toate acestea, culoarea peliculelor variază cu temperatura de oxidare la care s-au format, deoarece rutilul îşi poate modifica culoarea odată cu creşterea conţinutului de oxigen şi cu impurităţi de oxizi străini [7, 8, 9].

În figurile 1—3 sînt menţionate unele difractograme ale oxizilor de titan, iar în figurile 4 şi 5 sînt ilustrate fotomicrostructurile unor oxizi obţinuţi în diferite condiţii de temperatură şi timp.

În ceea ce priveşte aderenţa pe suportul metalic, s-a constatat un punct de tranziţie în jurul temperaturii de 800°C. Pînă la această temperatură, oxidul este aderent pe suportul metalic şi stratul format este foarte subţire. Granulele stratului de oxid prezintă o grosime omogenă în toată secţiunea. Peste 800°C, stratul capătă forma unei pelicule făinoase, de culoare albă, care se desprinde uşor de pe suportul metalic, prin simpla lovire a eşantionului metalic sau chiar de la sine, la scoaterea din cuptor. După menţinerea titanului metalic timp de 4 ore la 850°C, se observă că stratul alb de oxid aderă diferit pe porţiunea metalică, desprinzîndu-se parţial. În intervalul 800—900°C, după o oxidare de 6 ore, desprinderea stratului de oxid este totală. Acesta se prezintă ca o pulbere fină compactă. Desprinderea stratului de oxid după tratare la temperaturi superioare temperaturii de 800°C, se explică prin apariţia unui strat de TiO parţial neaderent, sub formă de pulbere fină. Pelicula de TiO se formează între metal şi TiO_2, ca rezultat al descompunerii TiO_2 în TiO, în timpul răcirii stratului de oxid. Depunerea preferenţială a TiO duce la distrugerea stratului protector compact iniţial. Datorită solubilităţii reciproce a fazelor TiO şi Ti, pelicula fină de TiO se prezintă ca un strat puţin aderent la metal, formarea TiO putînd fi cauza desprinderii stratului de oxid la temperaturi peste 800°C.

La 1000°C, stratul interior este făinos, de culoare alb spre galben, iar cel exterior este roz strălucitor compact. La microscopul binocular se observă steluţe violete implantate pe suprafaţa externă a peliculei roz portocalii. Stratul de oxid format la 1 000—1 100°C, are un aspect deosebit faţă de straturile formate la alte temperaturi. Stratul este granulos la exterior şi casant. Grosimea oxidului format la 1000°C, nu este uniformă. La 1000°C, grosimea peliculei de oxizi este mult mai mare decît pelicula de oxid formată la 800°C şi creşte cu mărirea timpului de oxidare. Pelicula de oxid depusă pe titanul metalic este alcătuită din mai multe straturi paralele, suprapuse, ca nişte rînduri de plăcuţe galbene în interior şi roz portocalii în exterior. Straturile de oxid sînt fragile. Aspectul oxidului este ca şi cum s-ar fi produs un fenomen de umflare al suportului metalic şi o transformare a sa într-un şir de straturi paralele şi casante. Această caracteristică se poate observa şi la temperaturi mai mari de 1000°C.

Observaţiile s-au efectuat şi la probele oxidate la 1250°C. În secţiune transversală, se observă bine oxidul stratificat, cu o bandă constituită din rînduri de plăcuţe. Oxidul care se formează la temperaturi superioare temperaturii de 1100°C, are porţiuni de grosime diferită. Impurităţile din titanul studiat, au efect asupra proprietăţilor mecanice ale stratului de oxid. Impurităţile de Mg, Fe şi Al tind să crească structura de defecte în TiO_2, ceea ce duce la un efect de sinterizare. Acest fenomen ar putea micşora porozitatea straturilor de oxizi. Fotografiile, efectuate la microscopul electronic cu baleiaj, ale suprafeţei titanului oxidat la 1000°C, susţin posibilitatea apariţiei unui efect de sinterizare la această temperatură.

La 1 250°C, oxidul prezintă o culoare roz portocalie, strălucitoare în exterior, iar în interior, în secţiune transversală, se observă menţinerea suportului metalic, de care este ataşat un şir de plăcuţe paralele, mai dens legate una de alta decît cele formate la 1000°C.

Bibliografie

1. Hickman, J. W. şi Gulbransen, E. A., J. Anal. Chem., **20**, 1948, p. 158.
2. Pfeiffer, H. şi Hauffe, K., Z. Metallk., **43**, 1952, p. 364.
3. Stout, V. L. şi Gibbons, M. D., J. Appl. Phys. **26**, 1955, p. 1488.
4. Béranger, G., Morion, C. şi Lacombe, P., J. Mat. Nucl., **20**, 1966, p. 337.
5. Béranger, G., David, D., Garcia, E. A. şi Lucas, X., Rev. Phys. Appl. **10**, 1975, p. 87.
6. Bénard, J., Oxydation des Métaux, Paris, 1964.
7. Engell, H. J. şi Hauffe, K., Metall. **6**, 1952, p. 285.
8. De Vries, R. C. şi Roy, R., Bull. Ceram. **33**, 1954, p. 370.
9. Weyl, W. A. şi Forland, T., Ind. Eng. Chem. **42**, 1950, p. 257.

THEODOR SEGĂRCEANU
TEODOR VELEA
MARIUS VLĂDULESCU
ANDREI CORNEA

Extracția zirconiului din soluții de acid azotic cu tri-*n*-butilfosfat în prezența unor adaosuri cu acțiune salifiantă

D. C. 546.83 : 542.61 : 546.175 – 325

The authors have studied the zirconium extraction process from azotic media with tributylphosphate, in the presence of some additions with salting action such as NaCl, KCl, NH_4Cl, LiCl. Some considerations concerning the structure of the organic compound formed have been derived from the practical data obtained. The salting action of the cations introduced into the solution has been determined and the dependence of the zirconium distribution coefficients on the hydration rays of the cations has been expressed through a mathematical relation.

Datele publicate în literatura de specialitate privitoare la extracția și separarea zirconiului de hafniu din soluții acide prin metoda extracției lichid—lichid cu tri-*n*-butilfosfat (TBP) tratează despre condițiile de extracție și transpunerea acestora la scară productivă [1, 2], despre mecanismul de extracție și formele structurale de existență a zirconiului în soluții de diferite aciditați, cinetica transferului de masă între fazele nemiscibile ale sistemului [3, 4, 5, 6].

Nu s-a urmărit în mod sistematic influența salifiantă a unor adaosuri de săruri asupra gradului de extractibilitate a metalului cu TBP.

În medii azotice la concentrații de HNO_3 mai mari de 3M procesul de extracție este caracterizat de reacția:

$$ZrO^{2+} + 2H^+ + 4NO_3^- + 2\overline{TBP} \rightleftharpoons \overline{Zr(NO_3)_4 \cdot 2TBP} + H_2O \quad (1)$$

a cărei constantă de echilibru K este:

$$K = \frac{\overline{Zr(NO_3)_4 \cdot 2TBP}}{(ZrO^{2+})(H^+)^2 (NO_3^-)^4 (\overline{TBP})^2} \quad (2)$$

(Simbolul cu bară deasupra exprimă faza organică).

În soluțiile de acid azotic, zirconiul se găsește sub formă hidrolizată. Extractibilitatea metalului scade cu creșterea gradului de hidroliză. Gradul de hidroliză este dependent de concentrația HNO_3, a unor ioni prezenți în soluție cu rol de salifianți [7, 8] etc.

Lucrările experimentale ce vor fi prezentate se referă la determinarea efectului salifiant al unor săruri ca NaCl, KCl, NH_4Cl, LiCl introduse în soluții azotice de zirconiu, asupra procesului de extracție.

Partea experimentală

Reactivii utilizați. Soluția acidă de zirconiu s-a preparat prin dizolvarea hidroxidului de Zr în acid azotic și a avut următoarea compoziție: Zr—11,8 g/l; HNO_3—2÷5M.

Faza organică s-a preparat prin dizolvarea tri-*n*-butilfosfatului, marca UCB-Belgia purum, $d = 0{,}98$, în 50% (volume) petrol rafinat ($d = 0{,}85$).

Aparatura de lucru a constat în pîlnii de extracție agitate mecanic la temperatură constantă 22 ± 1°C.

Modul și condițiile de lucru: Faza organică, TBP 50% în petrol, a fost contactată în prealabil cu o soluție azotică, cu aciditatea egală cu a soluției de lucru, timpul de contact fiind de 5 min, timp suficient pentru stabilirea echilibrului.

Faza apoasă de Zr, cu aciditatea dorită s-a agitat împreună cu faza organică în pîlnia de extracție la un raport volumetric organic: apos = 1:1 și la timpul de contact 5 min.

În soluțiile apoase au fost adăugate, înaintea extracției, unele săruri alcaline, NaCl, NH_4Cl, LiCl, KCl, în cantități variabile. Soluțiile inițiale nu au conținut ioni de clor.

Efectul acestora în soluție asupra extracției Zr a fost evidențiat prin calculul coeficientului de distribuție al Zr.

Rezultate obținute

Datele experimentărilor sînt redate sub forma graficelor din figurile 1—7.

Interpretarea rezultatelor

Se notează cu D, coeficientul de distribuție al Zr.

$$D = \frac{\overline{Zr(NO_3)_4 \cdot 2TBP}}{ZrO^{2+}} \quad (3)$$

Scriind D funcție de relația (2) și logaritmînd, se obține:

$$\log D = \log K_1 + 2\log(H^+) + 4\log(NO_3^-) + 2\log(\overline{TBP}) \quad (4)$$

În cazul existenței în soluție, concomitent a ionilor NO_3^- și Cl^-, reacția (1) devine:

$$ZrO^{2+} + 2H^+ + (4-n)\,NO_3^- + nCl^- + 2\overline{TBP} = \overline{Zr(NO_3)_{4-n}\,Cl_n \cdot 2TBP} + H_2O \quad (5)$$

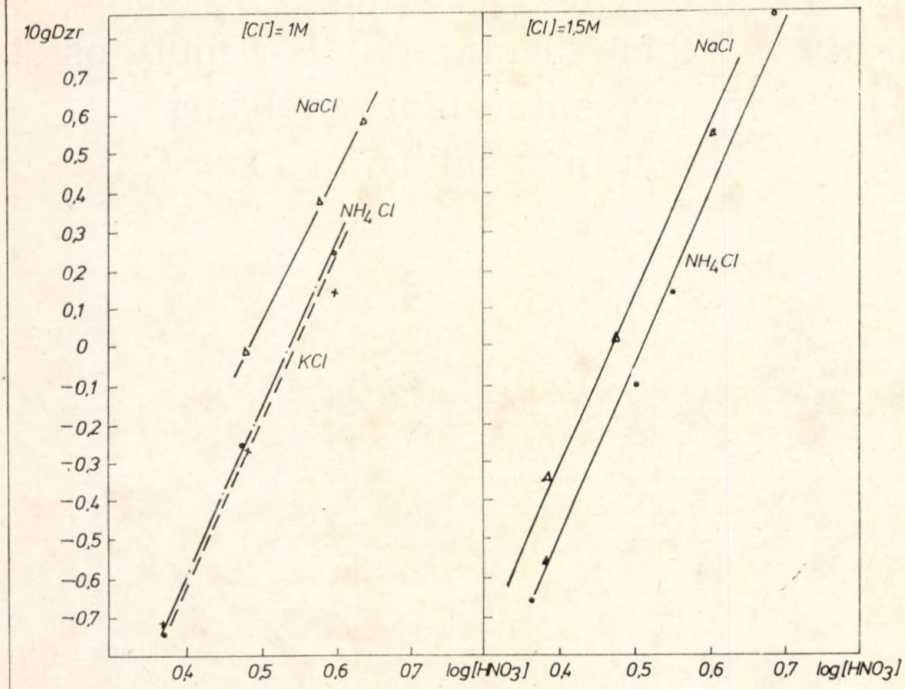


Fig. 1. Dependența logaritmică a coeficientului de distribuție al Zr; log Dzr, funcție de concentrația HNO_3 la concentrația $[Cl^-] = 1M = const.$

Fig. 2. Dependența logaritmică a coeficientului de distribuție al Zr; log D_{Zr}, funcție de concentrația HNO_3 la concentrația $[Cl^-] = 1,5M = const.$

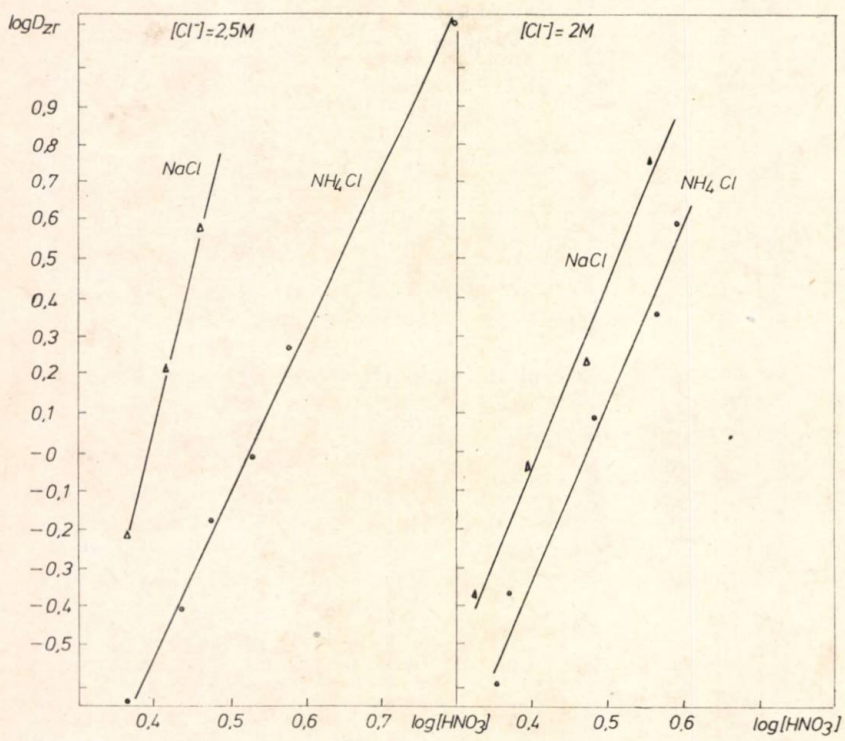


Fig. 4. Dependența logaritmică a coeficiență de distribuție al Zr, log D_{Zr}, funcție de concentrația HNO_3 la concentrația $[Cl^-] = 2,5\ M = const.$

Fig. 3. Dependența logaritmică a coeficientului de distribuție al Zr, log D_{Zr}, funcție de concentrația HNO_3 la concentrația $[Cl^-] = 2M = const.$

unde: $n = 1—2$, funcție de concentrația ionilor în soluție și de modul de preparare a acesteia.

Procedînd ca și în cazul precedent se calculează log D_{Zr};

$$\log D_{Zr} = \log K_2 + 2\log(H^+) + (4-n)\log(\overline{NO_3^-}) + n\log(Cl^-) + 2\log(\overline{TBP}) \ldots \quad (6)$$

Pentru a determina structura complexului format, în lucrările prezentate s-au trasat curbele $\log D = f(\log HNO_3)$ pentru $[Cl^-] = const. = 1M$; 1,5M; 2M; 2,5M (fig. 1—4) și $\log D = f(\log Cl^-)$ pentru $HNO_3 = const. = 2,2M$; 3M; 4M; (fig. 5—7).

Calculînd pantele dreptelor din figurile 1—4 ($Cl^- = const.$) prin metoda celor mai mici pătrate, rezultă valori cuprinse între 4—4,3, ceea ce înseamnă că extracția Zr depinde de puterea a 4-a a concentrației ionului $\overline{NO_3^-}$, cu excepția pantei dreptei corespunzătoare NaCl din figura 4 unde valoarea acesteia, ~ 8, indică un posibil proces de dimerizare.

Analizînd reacția (5), se desprinde și faptul că în structura complexului nu intră ionul Cl^-, ($n = 0$). Dacă ar interveni și participarea $[Cl^-]$ la formarea complexului extras, coeficientul de distribuție al Zr ar depinde de concentrația Cl^- la o putere mai mică de 4.

Din figurile (5—7) se observă o creștere remarcabilă a extracției Zr la mărirea concentrației sărurilor alcaline.

Întrucît s-a stabilit anterior că nu se formează un complex cu participarea ionului Cl^- care să se extragă mai ușor în faza organică, fenomenul observat este pus pe seama efectului salifiant exercitat de ionii: Na^+, K^+, Li^+, NH_4^+ astfel încît putem spune că mărirea gradului de extracție al Zr depinde de concentrația acestor ioni, concentrație egală cu a ionilor Cl^-.

Evidențierea gradului de salifiere a fiecărui ion este ilustrată prin construirea graficului $\log D_{Zr} = f(r_h)$, unde

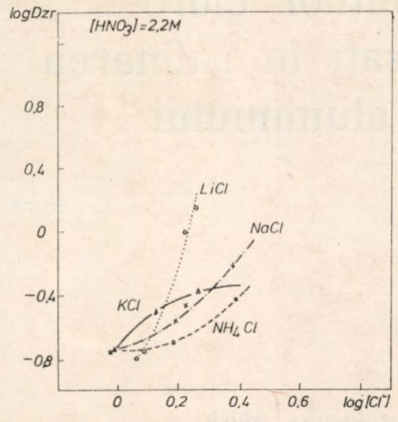
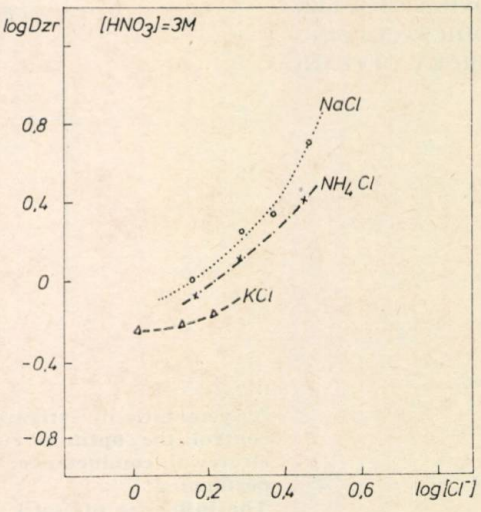


Fig. 5. Dependența logaritmică a coeficientului de distribuție al Zr, log D_{Zr}, funcție de concentrația Cl^- la concentrația $[HNO_3] = 2{,}2$ M = const.

Fig. 6. Dependența logaritmică a coeficientului de distribuție al Zr, log D_{Zr}, funcție de concentrația Cl^- la concentrația $[HNO_3] = 3$ M = const.



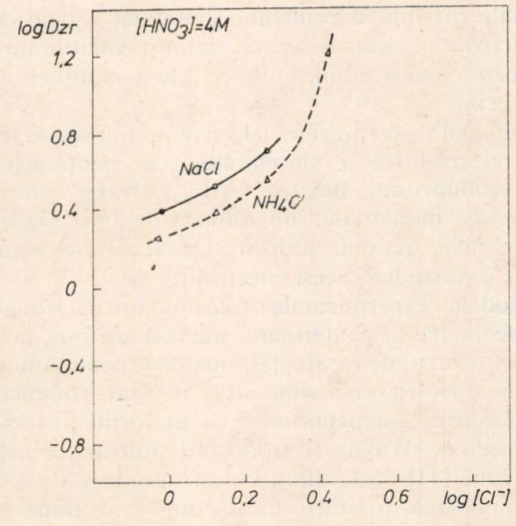


Fig. 7. Dependența logaritmică a coeficientului de distribuție al Zr, log D_{Zr}, funcție de concentrația Cl^- la concentrația $[HNO_3] = 4$ M = const.

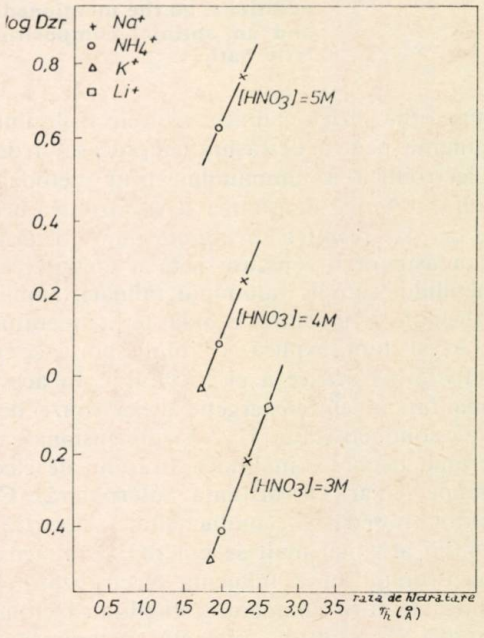


Fig. 8. Dependența logaritmică a coeficientului de distribuție al Zr, log D_{Zr}, funcție de raza de hidratare a cationilor salifianți.

r_h = raza de hidratare a ionilor metalelor alcaline (fig. 8).

Se observă faptul că indiferent de concentrația HNO_3, efectul salifiant crește proporțional cu raza de hidratare, deci în ordinea: K^+, NH_4^+, Na^+, Li^+.

Calculînd panta dreptelor din figura 8 la diferite acidități de HNO_3, rezultă o valoare constantă a acesteia și anume 2,8, astfel încît se poate scrie dependența $D_{Zr} - r_{h\ ion}$, sub forma:

$$\log D_{Zr} \sim 10^{2,8 r_h} \ldots\ldots (7)$$

Concluzii

S-au efectuat lucrări de extracție a Zr din soluții azotice cu tri-butilfosfat, urmărindu-se efectul unor săruri ale metalelor alcaline (NaCl, LiCl, KCl, NH_4Cl) asupra procesului.

S-a observat o creștere a coeficienților de distribuție ai zirconiului cu creșterea concentrației clorurilor alcaline, stabilindu-se că acest fenomen este datorat în special efectului salifiant exercitat de ionii Li^+, K^+, Na^+, NH_4^+.

Pentru diverse acidități constante s-a determinat dependența coeficientului de distribuție a Zr de razele de hidratare ale ionilor metalelor alcaline introduse în soluție stabilindu-se o expresie matematică a acestei dependențe.

Bibliografie

1. Pascal, P. Nouveau traité de chimie minerale, Paris, 1963.
2. Velea, T. și Cornea, A., — Primul Simpozion de metalurgie neferoasă a IMNR, București, 1972.
3. Solovkin, A. S. și Iagodin, G. A., Neorganiceskaia himia, Extractionaia himia țirkonia i gafnia, Moskva, 1969.
4. Miller, A. D. și Bereman, D. R., Coordination Chemistry Reviews, **9**, 1972/73, p. 107—143.
5. Kazak, Yu, B., Sinegribova, O. A. și Yagodin, G. A., Trudi Mosk., Khim. technol. Inst., 1968, **58**, **68**.
6. Nakashio, F., Tsuneynki, T. și Ivone, K., Lucrările conferinței de extracție, Haga, 1970.
7. Cornea, A., Velea, T. și Segărceanu, T., Brevet R.S.R. Colg 25/00, Colg. 27/00, 1971.
8. Apraksin, I. A., Konovin, S. S., Reznik, A. M. și Rozen, A. M., Radiokhimia, **12**, nr. 1, 1970, p. 17—22.

ȘTEFANIA ZUCA
ADVIGA TUTELEA
RODICA COSTIN
MIRCEA OLTEANU

Studiul electroliților clorofluorurați utilizați în rafinarea electrolitică a aluminiului

D.C. 669.713.7

A systematic investigation of those physico-chemical parameters which control the optimal run of aluminium electrorefining, i.e. volatility, electrical conductance, viscosity and density of electrolyte, has been performed.
The influence of $BaCl_2$ content, of cryolitic ratio and of LiF and NaCl additions, on the mentioned parameters of the melts has been established and an optimal composition has been recommended for the electrolytic bath.

Proprietățile fizico-chimice ale electrolitului sînt determinante pentru desfășurarea procesului de rafinare electrolitică a aluminiului, prin metoda celor trei straturi. Astfel, densitatea și viscozitatea acestuia trebuie să se mențină în limite bine determinate pentru a asigura o separare netă a aliajului anodic și a metalului catodic (aluminiu rafinat), ambii electrozi găsindu-se în stare lichidă la temperatura de lucru. Acest fapt explică și rolul sporit ce revine conductivității electrice a electrolitului. În acest caz, nu numai randamentul energetic al electrolizei depinde direct de conductivitate [1], ci și dimensionarea electrolizorului, deoarece înălțimea stratului de electrolit corespunde chiar cu distanța interpolară. Cu cît electrolitul posedă o conductivitate electrică mai ridicată, cu atît mai mult se pot reduce dimensiunile electrolizorului fără a influența electroliza.

Pe lîngă factorii enumerați, stabilitatea chimică și volatilitatea electrolitului prezintă, de asemenea, importanță pentru proces. Cu cît stabilitatea este mai ridicată și volatilitatea mai scăzută, cu atît crește economia de materii prime, iar fluctuațiile de compoziție în timpul electrolizei scad, și toți parametrii fizico-chimici ce caracterizează electrolitul se mențin mai constanți.

Cu toată importanța care rezultă din această succintă prezentare literatura de specialitate dispune de foarte puține date din cele enumerate. Nu se cunosc decît cîteva lucrări privind densitatea și conductivitatea electrică [2—7] pentru cîteva tipuri de electroliți de rafinare. Ca urmare, ne pare oportun un studiu sistematic privind dependența simultană a densității, conductivității electrice, viscozității și volatilității de compoziția amestecului, în scopul de a stabili electrolitul optim.

În tabelul 1 se prezintă electroliții folosiți la rafinarea electrolitică a aluminiului, cu mențiunea că cel clorofluorurat, $BaCl_2$— AlF_3 —NaF, cunoscut în practica industrială sub numele de baie Gadeau, este cel mai frecvent utilizat. De aceea, în această lucrare s-a studiat acest electrolit.

Metodele experimentale folosite în determinări, descrise în lucrări anterioare, au fost metoda hidrostatică, pentru densitate [8], metoda pendulului de tensiune, pentru viscozitate ([9, 10], iar conductivitatea electrică s-a determinat cu ajutorul unei punți de impedanță Wayne Kerr tip 601, folosind o celulă din platină [11]. Volatilitatea electrolitului s-a calculat prin cîntărirea topiturii finale după un timp bine determinat și raportarea cantității obținute la greutatea inițială.

Toate determinările au fost efectuate în cuptoare verticale cu rezistență de kanthal, a căror temperatură a fost menținută constant cu o precizie de $\pm 0{,}5$ °C. Temperatura de lucru s-a măsurat cu un termocuplu Pt—Pt 10% Rh, scufundat în topitura de studiat. În toate măsurătorile s-a asigurat o atmosferă inertă prin barbotarea unui curent de azot bine uscat în incinta cuptorului.

Au fost folosite substanțe tehnice cu următorul conținut: $BaCl_2 \cdot 2H_2O$—99,31%, criolit sintetic AlF_6Na_3 98,35% și AlF_3 97,22%. Pentru preîntîmpinarea

Tabelul 1

TIPURI DE ELECTROLIȚI UTILIZAȚI LA RAFINAREA ELECTROLITICĂ A ALUMINIULUI PRIN METODA CELOR 3 STRATURI

COMPOZIȚIA, %								Temperatura de topire, °C	Temperatura de lucru, °C
BaF_2	$BaCl_2$	NaF	CaF_2	MgF_2	AlF_3	NaCl	Al_2O_3		
30—38	60	13—17	—	—	25	0—4	—	720—730	760—800
—	—	25—30	1	1	30—38	—	0,5—5	900—950	950—1000
18	—	18	16	—	48	—	—	675	740

ȘTEFANIA ZUCA
ADVIGA TUTELEA
RODICA COSTIN
MIRCEA OLTEANU

Studiul electroliților clorofluorurați utilizați în rafinarea electrolitică a aluminiului

D.C. 669.713.7

A systematic investigation of those physico-chemical parameters which control the optimal run of aluminium electrorefining, i.e. volatility, electrical conductance, viscosity and density of electrolyte, has been performed.
The influence of $BaCl_2$ content, of cryolitic ratio and of LiF and NaCl additions, on the mentioned parameters of the melts has been established and an optimal composition has been recommended for the electrolytic bath.

Proprietățile fizico-chimice ale electrolitului sînt determinante pentru desfășurarea procesului de rafinare electrolitică a aluminiului, prin metoda celor trei straturi. Astfel, densitatea și viscozitatea acestuia trebuie să se mențină în limite bine determinate pentru a asigura o separare netă a aliajului anodic și a metalului catodic (aluminiu rafinat), ambii electrozi găsindu-se în stare lichidă la temperatura de lucru. Acest fapt explică și rolul sporit ce revine conductivității electrice a electrolitului. În acest caz, nu numai randamentul energetic al electrolizei depinde direct de conductivitate [1], ci și dimensionarea electrolizorului, deoarece înălțimea stratului de electrolit corespunde chiar cu distanța interpolară. Cu cît electrolitul posedă o conductivitate electrică mai ridicată, cu atît mai mult se pot reduce dimensiunile electrolizorului fără a influența electroliza.

Pe lîngă factorii enumerați, stabilitatea chimică și volatilitatea electrolitului prezintă, de asemenea, importanță pentru proces. Cu cît stabilitatea este mai ridicată și volatilitatea mai scăzută, cu atît crește economia de materii prime, iar fluctuațiile de compoziție în timpul electrolizei scad, și toți parametrii fizico-chimici ce caracterizează electrolitul se mențin mai constanți.

Cu toată importanța care rezultă din această succintă prezentare literatura de specialitate dispune de foarte puține date din cele enumerate. Nu se cunosc decît cîteva lucrări privind densitatea și conductivitatea electrică [2—7] pentru cîteva tipuri de electroliți de rafinare. Ca urmare, ne pare oportun un studiu sistematic privind dependența simultană a densității, conductivității electrice, viscozității și volatilității de compoziția amestecului, în scopul de a stabili electrolitul optim.

În tabelul 1 se prezintă electroliții folosiți la rafinarea electrolitică a aluminiului, cu mențiunea că cel clorofluorurat, $BaCl_2$— AlF_3 —NaF, cunoscut în practica industrială sub numele de baie Gadeau, este cel mai frecvent utilizat. De aceea, în această lucrare s-a studiat acest electrolit.

Metodele experimentale folosite în determinări, descrise în lucrări anterioare, au fost metoda hidrostatică, pentru densitate [8], metoda pendulului de tensiune, pentru viscozitate ([9, 10], iar conductivitatea electrică s-a determinat cu ajutorul unei punți de impedanță Wayne Kerr tip 601, folosind o celulă din platină [11]. Volatilitatea electrolitului s-a calculat prin cîntărirea topiturii finale după un timp bine determinat și raportarea cantității obținute la greutatea inițială.

Toate determinările au fost efectuate în cuptoare verticale cu rezistență de kanthal, a căror temperatură a fost menținută constant cu o precizie de $\pm 0{,}5$ °C. Temperatura de lucru s-a măsurat cu un termocuplu Pt—Pt 10% Rh, scufundat în topitura de studiat. În toate măsurătorile s-a asigurat o atmosferă inertă prin barbotarea unui curent de azot bine uscat în incinta cuptorului.

Au fost folosite substanțe tehnice cu următorul conținut: $BaCl_2 \cdot 2H_2O$—99,31%, criolit sintetic AlF_6Na_3 98,35% și AlF_3 97,22%. Pentru preîntîmpinarea

Tabelul 1

TIPURI DE ELECTROLIȚI UTILIZAȚI LA RAFINAREA ELECTROLITICĂ A ALUMINIULUI PRIN METODA CELOR 3 STRATURI

COMPOZIȚIA, %								Temperatura de topire, °C	Temperatura de lucru, °C
BaF_2	$BaCl_2$	NaF	CaF_2	MgF_2	AlF_3	NaCl	Al_2O_3		
30—38	60	13—17	—	—	25	0—4	—	720—730	760—800
—	—	25—30	1	1	30—38	—	0,5—5	900—950	950—1000
18	—	18	16	—	48	—	—	675	740

hidrolizei la topire o atenție deosebită s-a acordat uscării prealabile a acestor săruri. Prin creșterea treptată a temperaturii de la 100 la 650°C, timp de 12 ore, a fost îndepărtată apa de cristalizare din clorura de bariu, umiditatea sa finală fiind de 0,08%. Criolitul și clorura de aluminiu au fost încălzite la 500°C timp de 10 ore, probele de săruri astfel uscate prezentînd un conținut de umiditate de 0,1%.

Influența compoziției electrolitului $BaCl_2-AlF_3-NaF$ asupra proprietăților sale fizico-chimice

Pentru a stabili influența compoziției electrolitului asupra volatilității, v, a densității, d, a viscozității, η, și a conductivității electrice, k, s-a urmărit, pe de o parte, influența adaosurilor de $BaCl_2$ la raport criolitic constant al topiturii (RC = NaF/AlF_3) și pe de altă parte, influența raportului criolitic la conținut constant de $BaCl_2$.

Rezultatele experimentale sînt ilustrate în figurile 1 și, respectiv, 2. După cum se vede din figura 1 s-a

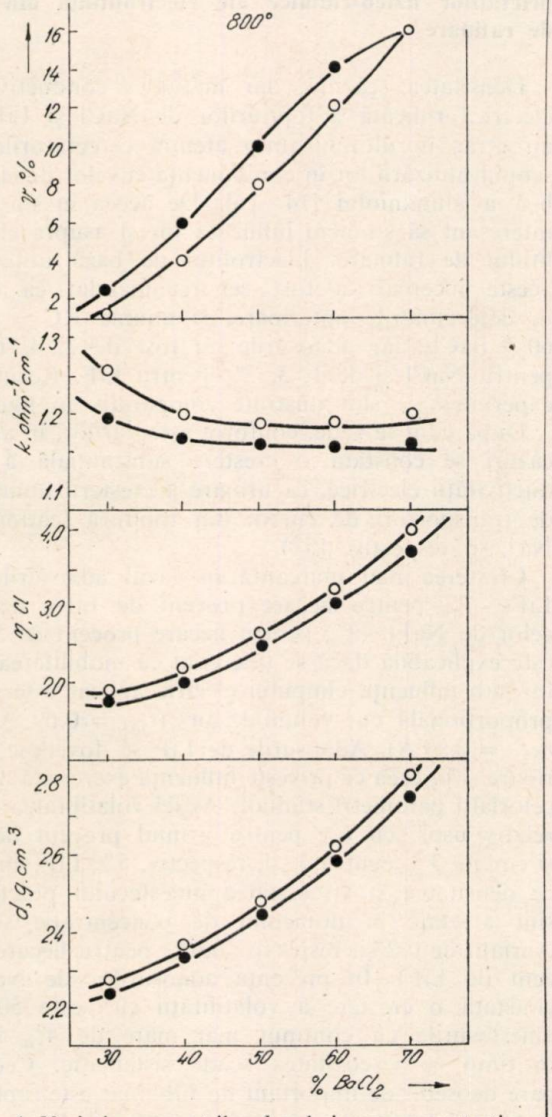


Fig. 1. Variația parametrilor d, η, k și v cu concentrația de $BaCl_2$ din electrolit:
● RC = 1,7; o — RC = 1,9

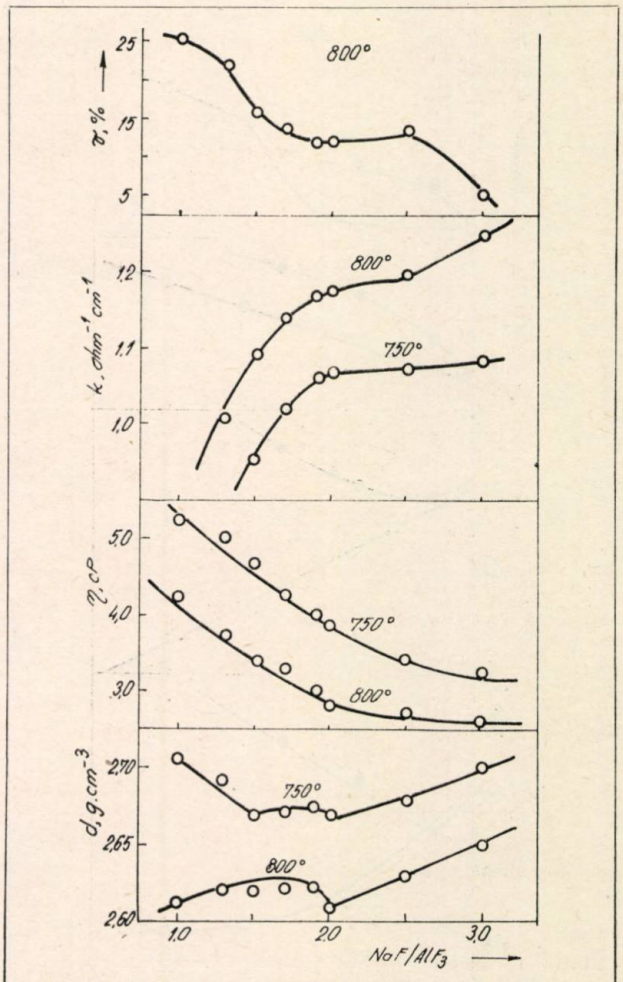


Fig. 2. Variația parametrilor d, η k și v cu RC în electrolitul cu 60% $BaCl_2$.

urmărit influența adaosurilor de 30; 40; 50; 60; 70% $BaCl_2$ în electroliții cu RC = 1,7 și 1,9.

În ambele cazuri se observă că odată cu creșterea concentrației de $BaCl_2$ de la 30 la 70%, se produce o marcantă creștere a volatilității amestecului, (cu ~ 80%), a viscozității (cu ~ 100%) și a densității (cu 20%), în timp ce conductivitatea scade cu ~ 8%. Este neîndoios că această evoluție este rezultatul reacțiilor chimice care se produc la amestecare:

$$BaCl_2 + 2NaF = BaF_2 + 2NaCl \quad (1)$$

sau:

$$BaCl_2 + NaF = NaCl + BaFCl \quad (2)$$

Formarea de NaCl, în urma oricăreia dintre cele două reacții de schimb posibile, explică creșterea volatilității amestecului, dat fiind că NaCl se caracterizează printr-o tensiune de vapori mai ridicată, în comparație cu ceilalți componenți din amestec [12].

În ceea ce privește rezultatele privind conductivitatea, densitatea și viscozitatea, ele pledează în favoarea reacției (2). Într-adevăr, formarea ionilor mai voluminoși și mai puțin conductori de:

$$BaFCl \rightleftarrows BaF^+ + Cl^-$$

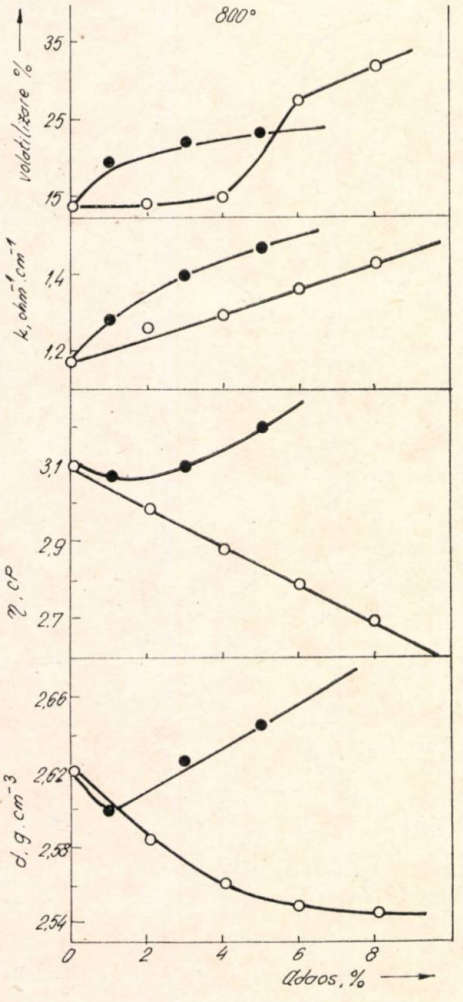


Fig. 3. Influența adaosurilor de NaCl și LiF asupra electrolitului clorofluorurat:
● – NaCl; o – LiF

pe seama scăderii concentrației de NaF explică scăderea conductivității amestecului și creșterea densității și viscozității pe măsură ce crește concentrația de $BaCl_2$.

Din rezultatele experimentale ilustrate în figura 1 rezultă clar că pentru k, η, v adaosurile optime de $BaCl_2$ ar fi cele mici, de 30%, sau mai puțin. După cum s-a menționat anterior, limitele de variație a densității sînt restrictive pentru băile de rafinare prin metoda celor trei straturi. Dacă densitatea aluminiului catodic la temperatura de lucru este de 2,35 g/cm³, iar cea a aliajului anodic de aproximativ 3 g/cm³, urmează că densitatea electrolitului trebuie să fie cuprinsă între 2,6 și 2,7 g/cm³, pentru a asigura o separare eficientă. Datele experimentale privind densitatea din figura 1 indică că numai amestecurile cu 60—70% $BaCl_2$, îndeplinesc condiția cerută. De aceea, pentru a se stabili influența raportului criolitic al topiturii asupra parametrilor fizico-chimici în studiu au fost utilizați electroliți cu 60% $BaCl_2$, valorile RC variind după cum urmează: 1; 1,3; 1,5; 1,7; 1,9; 2; 2,5 și 3.

Din figura 2, rezultă că o creștere continuă a conținutului de NaF din topitură, determină o scădere a viscozității și a volatilizării electrolitului și o creștere sistematică a conductivității sale, ca urmare a faptului că NaF se caracterizează [13] prin viscozități scăzute și conductivități ridicate; de exemplu, 1,85 cP și, respectiv, 4,992 $\Omega^{-1}cm^{-1}$ la 1015°C.

Densitatea electrolitului, practic, nu este influențată, în intervalul studiat avînd valori aproape constante, cuprinse între 2,6 și 2,7 g/cm³. Deci, sub toate aspectele, amestecurile de compoziție optimă ar fi cele apropiate de RC = 3. Se știe însă [2] că electroliza în topiturile criolitice este însoțită de descărcarea la catod a unei importante cantități de ioni de sodiu. Fenomenul poate fi evitat numai cînd se lucrează în prezența unui exces de AlF_3. Ținînd seama de acest fapt și coroborînd datele experimentale obținute în acest studiu, considerăm convenabili electroliții cu valori RC cuprinse între 1,7 și 2, domeniu caracterizat printr-o mai mare constanță a parametrilor fizico-chimici studiate.

Influența adaosurilor de NaCl și LiF asupra proprietăților fizico-chimice ale electrolitului din băile de rafinare

Densitatea scăzută, dar mai ales conductivitatea electrică ridicată a topiturilor de NaCl și LiF [13] au atras în ultimul timp atenția cercetătorilor, în scopul utilizării lor în componența cuvelor de electroliză a aluminiului [14—16]. De aceea ni s-a părut interesant să studiem influența lor și asupra electrolitului de rafinare. Electrolitul de bază utilizat în aceste încercări a fost cel recomandat ca optim în determinările anterioare, și anume RC = 1,9 și 60% $BaCl_2$, iar adaosurile au fost de 2, 4, 6, 8% pentru NaCl și de 1, 3, 5% pentru LiF. Rezultatele experimentale sînt ilustrate comparativ în figura 3.

După cum se vede, conform așteptărilor, în ambele cazuri se constată o creștere substanțială a conductivității electrice, ca urmare a creșterii numărului de transportori de curent din topitură (cationii de Na^+ și, respectiv, Li^+).

Creșterea mai marcantă în cazul adaosurilor de LiF(~7% pentru fiecare procent de LiF), decît al celor de NaF(~3% pentru fiecare procent de NaCl) este explicabilă dacă se ține cont că mobilitatea ionilor sub influența cîmpului electric aplicat este invers proporțională cu volumul lor (r_{Li^+} = 0,69 Å, iar r_{Na^+} = 0,98 Å). Adaosurile de LiF se dovedesc superioare și în ceea ce privește influența exercitată asupra celorlalți parametri studiați. Astfel volatilitatea crește relativ ușor, cu 6% pentru primul procent de LiF și cu cîte 3% pentru 3, și, respectiv, 5% LiF, în timp ce densitatea și viscozitatea amestecului practic nu sînt afectate în domeniul de concentrație studiat (variații de 0,2 și, respectiv, 0,6%, pentru fiecare procent de LiF). În prezența adaosurilor de NaF se constată o creștere a volatilității cu peste 50% în amestecurile cu conținut mai mare de 4% NaCl, în timp ce viscozitatea scade sistematic. Ceea ce pare deosebit de important de subliniat este faptul că la 800°C densitatea topiturii se află sub limita inferioară admisă, pe întreg intervalul de concentrație a NaCl. În prezența adaosurilor de NaCl, densitatea electrolitului de 2,6 g/cm³ nu este intîlnită decît

în cazul amestecurilor cu pînă la 4% NaCl şi la temperaturi nu mai ridicate de 760°C.

Se poate conchide, deci, că adaosurile de LiF sînt mai indicate decît cele de NaCl, din toate punctele de vedere, chiar şi la concentraţii de numai 1%. Cît priveşte adaosul de NaCl, el nu poate depăşi concentraţia de 4% şi se impune un control riguros al temperaturii de lucru.

Bibliografie

1. Grjotjheim, K., Holm, J., Khron, C. şi Matiasovsky K., Svensk Kem., Tidskr., **78** 1966 p. 547.
2. Beleaiev, A. I. Obţinerea aluminiului, Metalurghizdat, Moscova 1957.
3. Gusov, V. M. Rafinarea electrochimică a aluminiului, Metalurghizdat, Moscova, 1945.
4. Beleaiev, A. I. Tvetnie metali, **5**, 1961, p. 43.
5. Taniuchi, K. J. Mining and Metallurg., Inst. Japan, **85**, 1969, p. 103.
6. Taniuchi, K. şi Sato, T., Nakamura, M., J. Mining and Metallurgical Institute of Japan, **85**, nr. 969, 1969, p. 43.
7. Taniuchi, K. şi Sato, T., J. Mining and Metallurgical Institute of Japan, **83**, nr. 949, 1967, p. 765.
8. Murgulescu, I. G. şi Zuca, S. Rev. Roumaine Chim., **4**, 1959 p. 227.
9. Murgulescu, I. G. şi Zuca, S., Z. phys. Chem., (Leipzig), **218**, 1961, p. 379.
10. Zuca, S. şi Borcan, R. Electrochim. Acta, **15**, 1970, p. 1817
11. Zuca, S., Sokolova, I., Găgescu, D. şi Olteanu, M., Rev. Roumaine Chim., **17**, 1970, p. 1497.
12. Janz, G. J. „Molten Salts Handbook", Acad. Press, New-York-London, 1967.
13. Janz, G. J. ş.a. Molten Salts NSRDS, NBS, Washington, 1968
14. Matiasovsky, K., şi Malinovschy, M. Chem. Zvesti, **1**, 1960, p. 258.
15. Grjotheim, K. Metallurgia Italiana, **10**, 1971, p. 511.
16. Grjotheim, K. şi Matiasovsky, K. Electrochim. Acta, **15**, 1970, p. 259.

▲ ▲ ▲

recenzie

J. W. PALMER, Textile Processing and Finishing Aids—Recent Advances. **Agenţi de prelucrare şi finisare textilă.** Noyes Data Corporation, New Jersey, S.U.A. 1977, 324 pag.

Acest volum este al 96-lea din seria de culegeri exhaustive de brevete de invenţii apărute în S.U.A. în domeniul tehnologiei chimice; de această dată se recenzează brevete apărute în perioada 1975—1977 şi care au drept obiect finisarea textilă.

Ideea de bază a publicaţiilor de acest gen este aceea că literatura de brevete dă imaginea cea mai cuprinzătoare asupra noutăţilor valoroase dintr-un anumit domeniu tehnic. Consultarea lucrării care face obiectul acestei recenzii permite o informare practic completă asupra nivelului atins în prezent de tehnologia chimică textilă; în acest mod se evită paralelisme inutile în munca de concepţie şi se constituie o bază solidă pentru dezvoltarea în continuare a ideilor valoroase. Se poate afirma că nici un alt gen de publicaţie nu poate conţine o asemenea cantitate de informaţie tehnică detaliată şi sistematizată, la un timp atît de scurt de la încheierea unei cercetări.

Multe dintre brevetele trecute în revistă sînt deja aplicate industrial, dar şi celelalte care nu şi-au găsit încă o valorificare economică reprezintă o importantă bază potenţială în asimilarea de noi tehnologii. Organizarea materialului informaţional urmăreşte două criterii: a) tipul de proces de finisare, respectiv efectul produs de tratamentul de finisare asupra materialului textil şi b) natura chimică a fibrei textile supusă procesului de finisare.

Primul capitol cuprinde brevetele care tratează sinteza şi, respectiv, aplicarea agenţilor de ignifugare. Principalele clase de compuşi ce posedă astfel de proprietăţi sînt derivaţii de tetrakis (hidroximetil) fosfoniu, compuşii cu azot şi fosfor, produsele halogenaţi. Capitolul include şi alte tratamente sau produse chimice care introduc şi alte proprietăţi utile, pe lîngă efectul de ignifugare.

Cel de-al doilea capitol se referă la tratamentele de antişifonare şi la sinteza compuşilor utilizaţi ca agenţi de finisare în acest scop. Este de semnalat că cea mai mare parte a capitolului este consacrată derivaţilor N-metilolici, cele mai importante produse de finisare pentru obţinerea de ţesături neşifonabile; se prezintă catalizatori, diverşi aditivi şi tehnici de aplicare a acestor compuşi. Celelalte subcapitole cuprind invenţiile legate de aplicarea produselor ureoformaldehidice, de tratamente cu amoniac, cu formaldehidă, de procesele de grefare a unor monomeri vinilici etc.

Următorul capitol este axat pe finisările de hidrofobizare, oleofobizare etc. Principalele tipuri de produse implicate în aceste tratamente sînt compuşii organici cu fluor, polimerii fluoruraţi şi poli (eter) esterii. Capitolul al patrulea descrie compoziţii ca caracter emolient şi lubrifiant; natura chimică a produselor propuse în acest scop este foarte diversă. În cea de-a doua parte a volumului, materialul este sistematizat în funcţie de tipul de fibră supusă tratamentului de finisare. Astfel, capitolul cinci se referă la finisarea lînii şi cuprinde invenţiile referitoare la noi procese de ignifugare, controlul contracţiei, tratamente tip antiîmpîslire, precum şi alte procedee. Tratamentele de lubrifiere, antistatizare, încleiere etc., caracteristice fibrelor poliamidice, fac obiectul capitolului al şaselea. Pentru fibrele poliesterice (capitolul şapte) se descriu tratamente de lubrifiere, agenţi de antistatizare, agenţi optici de albire, tratarea fibrelor poliesterice tip cord etc. Ultimul capitol cuprinde brevetele referitoare la finisarea unor fibre de natură chimică diversă; pentru fibre acrilice se prezintă reţete de ignifugare şi de creştere a rezistenţei la pilling. Sînt prezente şi aplicaţii referitoare la domenii foarte moderne, ca: finisarea fibrelor poliolefinice, lierea fibrelor pentru piele sintetică, fibre pe bază de copolimer stiren-anhidridă maleică etc.

Ca şi la alte lucrări din această serie, în încheiere se dau indexuri pentru companiile proprietare ale invenţiillor, de autori, precum şi numerele celor 208 brevete prezentate. Volumul poate fi consultat cu folos de către specialiştii din industria textilă, precum şi de cei ce lucrează în domeniul sintezei compuşilor macromoleculari pentru fibre.

B. MĂRCULESCU

OCTAVIAN IORDACHE

Modelarea polistochastică a transferului în medii poroase

D.C. 541.124

A polystochastic model is utilised to characterize the experimental effect of dispersion during the passage of a fluid through a porous medium. Such a model is available to evolving systems that have many types or ways of evolution and that change the evolution type randomly. Different convection processes connected according to a poissonian process are considered. Some practical considerations about the humidity migration in porous media are emphasized.

Studiul curgerii prin medii poroase joacă un rol important pentru caracterizarea unor fenomene ca: filtrarea, uscarea și umectarea, curgerea prin coloane cu umplutură sau prin reactoare cu strat fix etc.

Metodele statistice au dat bune rezultate în ceea ce privește explicarea efectelor de dispersie observate experimental în fluidele ce străbat un mediu format din capilare sau pori.

Fenomenul de dispersie poate fi demonstrat prin următoarea experiență simplă. Se consideră o coloană umplută cu nisip și saturată cu apă. Se poate înlocui apa inițial aflată în coloană cu apa marcată de exemplu prin folosirea unei soluții de clorură de sodiu de concentrație suficient de mică pentru ca variațiile de densitate să nu influențeze curgerea. Se măsoară concentrația de clorură la ieșirea din coloană. În absența dispersiei, concentrația de trasor la ieșirea din coloană variază în timp conform figurii 1 *a*. Datorită dispersiei curba din figura 1 *a*, va căpăta aspectul din figura 1 *b*, sau 1 *c*.

Dispersia apare ca o rezultantă macroscopică a mișcărilor individuale ale particulelor prin pori. Datorită sistemului complex de pori interconectați apar variații ale vitezei locale în ceea ce privește mărimea și direcția. Simultan cu acest proces de dispersie mecanică are loc și procesul de amestecare microscopică datorită difuziunii moleculare între fluidul marcat și cel nemarcat. Separarea celor două procese este artificială. Împreună, dispersia mecanică și difuziunea moleculară constituie cauza fenomenului de dispersie hidrodinamică. În cele ce urmează se studiază numai primul dintre aceste procese.

Deși dispersia apare ca urmare a deplasării fluidului prin pori totuși fenomenul nu poate fi descris cu ajutorul ecuațiilor de curgere deoarece nu se pot formula condiții limită corecte pentru frontierele complicate date de structura geometrică a unui mediu poros. Această dificultate poate fi ocolită prin utilizarea unui model statistic al mișcării microscopice a elementelor de fluid urmată de medierea acestor mișcări cu scopul descrierii microscopice a curgerii.

Modelele statistice propuse în literatură sînt în esență de două tipuri [1].

În cel mai vechi tip se consideră mișcarea fiecărui element de fluid prin mediul poros ca un mers la întîmplare [2, 4]. În acest caz, ecuația ce caracterizează dispersia este parabolică:

$$\frac{\partial u(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 u(x,t)}{\partial x^2} \qquad (1)$$

unde $u(x,t)$ este densitatea de probabilitate ca un element de fluid să se afle în poziția x la momentul t iar D un coeficient de dispersie.

Un alt model statistic, datorat lui S c h e i d e g g e r [3] pornește de la ipoteza că există o corelație între ceea ce se întîmplă cu fluidul în intervale de timp diferite, ceea ce corespunde de fapt unui mers la întîmplare cu o anumită memorie. În acest caz ecuația obținută este de tip hiperbolic:

$$\frac{\partial u(x,t)}{\partial t} + \frac{1}{2a} \frac{\partial^2 u(x,t)}{\partial t^2} = D \frac{\partial^2 u(x,t)}{\partial x^2} \qquad (2)$$

Aici a este o constantă care caracterizează frecvența schimbării sensului de deplasare al particulelor, iar D coeficientul de dispersie. Modelul hiperbolic dat de ecuația (2) conține două constante empirice. Există însă o relație între ele, precum și posibilitatea evaluării lor prin calcul.

Modelul polistochastic

În continuare se prezintă un model polistochastic al deplasării fluidelor în medii poroase. Acest gen de modele a fost utilizat pentru descrierea sistemelor fizice care pot avea mai multe tipuri de evoluție (stochastice) și care trec de la un tip la altul după legi stochastice de schimbare a tipului.

În cadrul fenomenului studiat, se consideră că un element de fluid se deplasează cu viteza v_i, $i = 1, \cdots, n$ determinată de raza porului și își schimbă viteza la trecerea dintr-un por în altul. Deoarece această trecere este aleatoare, rezultă că și trecerea de la o viteză la alta este aleatoare. Pentru curgerea prin mediul poros tipurile de evoluție sînt deplasările cu o anumită viteză iar legea de schimbare a tipului este dată de caracteristicile geometrice ale mediului.

Se mai presupune că trecerea de la viteza v_i la viteza v_j în intervalul de timp Δt are loc cu probabilitatea p_{ij}. În cele ce urmează se face ipoteza că procesul de schimbare a evoluției este poissonian [4] adică:

$$p_{ij} = a_{ij}\Delta t \tag{3}$$

unde frecvențele de trecere de la viteza v_i la v_j notate cu a_{ij} sînt constante.

Fie $u_i(x, t)$ densitatea de probabilitate ca un element de fluid cu viteza v_i să se găsească în poziția x la momentul t.

În intervalul de timp Δt elementul de fluid cu viteza v_i se deplasează pe distanța $v_i\Delta t$ (în sus sau în jos după semnul lui v_i).

Cu notațiile deja precizate se poate scrie:

$$u_i(x,t + \Delta t) = \sum_{j=1}^{n} p_{ji}u_j(x - v_j\Delta t,t) \qquad l \leqslant i, \quad j \leqslant n \tag{4}$$

Conform relației (4) particulele de tipul i aflate în poziția x la timpul $t + \Delta t$ provin dintre particulele de tipul j care se aflau la distanța $v_j\Delta t$ de x la momentul t și care cu probabilitatea p_{ji} au trecut de la tipul j la tipul i.

Deoarece se lucrează cu un sistem complet de evenimente (adică particula de tip i va trece în intervalul de timp Δt într-o particulă de tip j eventual $j = i$) se obține relația de normare:

$$\sum_{j=1}^{n} p_{ij} = 1 \tag{5}$$

Din (4) rezultă că:

$$p_{ii} = 1 - \sum_{\substack{j=1 \\ i\neq j}}^{n} p_{ij} \tag{6}$$

Din (4) și (6) rezultă în continuare:

$$u_i(x,t + \Delta t) = u_i(x - v_i\Delta t,t) - \left(\sum_{j=1}^{n} p_{ij}\right) u_i(x - v_i\Delta t,t) + \sum_{\substack{j=1 \\ i\neq j}}^{n} p_{ji}u_j(x - v_j\Delta t,t) \tag{7}$$

$$l \leqslant i, \qquad j \leqslant n$$

Dacă se folosesc relațiile (3) și (7) împreună cu dezvoltările în serie de puteri:

$$u_j(x - v_j\Delta t,t) = u_j(x,t) - v_j\Delta t\,\frac{\Delta u_j(x,t)}{\Delta x} + \ldots \tag{8}$$

se obține prin împărțirea la Δt și trecere la limită cînd $\Delta t \to 0$ sistemul de n ecuații:

$$\frac{\partial u_i(x,t)}{\partial t} = - v_i\frac{\partial u_i(x,t)}{\partial x} - \left(\sum_{\substack{j=1 \\ i\neq j}}^{n} a_{ij}\right) u_i(x,t) + \sum_{\substack{j=1 \\ i\neq j}}^{n} a_{ji}u_j(x,t) \qquad i \leqslant i, \quad j \leqslant n \tag{9}$$

Conform relațiilor (9) variația în timp a fracțiunii de particule cu viteza v_i aflate în poziția x la momentul t se datorește faptului că aceste particule părăsesc cu viteza v_i poziția x, faptului că particulele cu viteza v_i capătă alte viteze și faptului că particulele cu viteza v pot căpăta viteza v_i.

Cazuri particulare

1. În cazul în care se ia în considerare doar posibilitatea deplasării particulelor în sus și în jos cu viteze egale $v_1 = v$ și $v_2 = -v$ și se consideră mediul izotrop adică $a_{12} = a_{21} = a$ din (9) se obține sistemul:

$$\frac{\partial u_1}{\partial t} = - v\frac{\partial u_1}{\partial x} - au_1 + au_2 \tag{10}$$

$$\frac{\partial u_2}{\partial t} = v\frac{\partial u_2}{\partial x} - au_2 + au_1 \tag{11}$$

Din punct de vedere practic interesează mărimea $u(t, x) = u_1 + u_2$ care dă densitatea de probabilitate ca o particulă să se afle în poziția x la momentul t indiferent de viteza cu care a ajuns aici. Din (10) și (11) rezultă prin eliminare modelul:

$$\frac{\partial u(x,t)}{\partial t} + \frac{1}{2a}\frac{\partial^2 u(x,t)}{\partial t^2} = \frac{v^2}{2a}\frac{\partial^2 u(x,t)}{\partial x^2} \tag{12}$$

Acest model este identic cu cel obținut de S c h e i d e g g e r [3] care a considerat deplasarea fluidului în mediu poros ca un mers la întîmplare pentru care există o funcție de corelație a vitezelor ce scade exponențial în timp. Modelul (12) a fost utilizat inițial de G o l d s t e i n [5] în studiul fenomenului de difuziune turbulentă.

Se observă că modelul hiperbolic (12) se reduce la cel parabolic (1) dacă se consideră că frecvența a este suficient de mare astfel încît al doilea termen din primul membru al relației (12) să fie neglijabil. În acest caz se identifică

$$\frac{v^2}{2a} = D \tag{13}$$

Soluția modelului (12) cu condiția limită corespunzătoare experienței descrisă mai sus (în care se pune la momentul inițial în contact coloana cu fluidul marcat) adică:

$$u(x,0) = \begin{cases} 1 & x < 0 \\ 0 & x \geqslant 0 \end{cases} \tag{14}$$

este [5]:

$$u(x,t) = e^{-at}\left[I_0\left(\frac{a}{v}\sqrt{v^2t^2 - x^2}\right) + 2\sum_{n=1}^{\infty}\left(\frac{vt - x}{vt + x}\right)^{\frac{n}{2}} I_n\left(\frac{a}{v}\sqrt{v^2t^2 - x^2}\right)\right] \tag{15}$$

În relația (15) I_n $n = 0, 1, 2, \cdots$ sînt funcțiile Bessel de argument imaginar de ordin n.

Pentru modelul difuzional (1) cu aceeași condiție limită (14) se obține soluția [1].

$$u(x,t) = 1 - \operatorname{erf}\frac{x}{\sqrt{4Dt}} \tag{16}$$

2. Un model mai adecvat pentru descrierea migrării umidității în medii poroase trebuie să ia în considerare posibilitățile elementelor de fluid de a se deplasa în oricare dintre cele patru direcții din plan adică: în sus, în jos, la stînga sau la dreapta indexate respectiv prin 1, 2, 3 și 4.

Modelul matematic (9) se scrie în acest caz:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial u_1}{\partial t} &= -v_1 \frac{\partial u_1}{\partial x} - (a_{12} + a_{13} + a_{14})\, u_1 + a_{21}u_2 + \\
&\quad + a_{31}u_3 + a_{41}u_4 \\
\frac{\partial u_2}{\partial t} &= -v_2 \frac{\partial u_2}{\partial x} - (a_{21} + a_{23} + a_{24})\, u_2 + a_{12}u_1 + \\
&\quad + a_{32}u_3 + a_{42}u_4 \\
\frac{\partial u_3}{\partial t} &= -v_3 \frac{\partial u_3}{\partial x} - (a_{31} + a_{32} + a_{34})\, u_3 + a_{13}u_1 + \\
&\quad + a_{23}u_2 + a_{43}u_4 \\
\frac{\partial u_4}{\partial t} &= -v_4 \frac{\partial u_4}{\partial x} - (a_{41} + a_{42} + a_{43})\, u_4 + a_{14}u_1 + \\
&\quad + a_{24}u_2 + a_{34}u_3
\end{aligned} \tag{17}$$

Deoarece se studiază transferul într-o singură direcție dată de verticala Ox rezultă că vitezele perpendiculare pe această direcție și anume v_3 și v_4 sînt nule. Celelalte viteze sînt egale și de semn contrar $v_1 = v$ și $v_2 = -v$ deoarece corespund deplasării fluidului în sus și în jos datorită forțelor capilare mult mai puternice decît forțele gravitaționale.

Din motive geometrice se vede că sînt destul de improbabile tranzițiile cu frecvențele a_{12}, a_{21}, a_{34}, a_{43} care implică deplasări ale fluidelor înainte și înapoi pe aceeași direcție (deoarece un por în care a pătruns fluidul este închis chiar de fluidul care îl umple). O astfel de ipoteză este valabilă în studiul udării unui corp cu structură capilară. Cu ipotezele menționate modelul (17) devine:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial u_1}{\partial t} &= -v \frac{\partial u_1}{\partial x} - (a_{13} + a_{14})\, u_1 + a_{31}u_2 + a_{41}u_4 \\
\frac{\partial u_2}{\partial t} &= -v \frac{\partial u_2}{\partial x} - (a_{23} + a_{24})\, u_2 + a_{32}u_3 + a_{42}u_4 \\
\frac{\partial u_3}{\partial t} &= -(a_{31} + a_{32})\, u_3 + a_{13}u_1 + a_{23}u_2 \\
\frac{\partial u_4}{\partial t} &= -(a_{41} + a_{42})\, u_4 + a_{14}u_1 + a_{24}u_2
\end{aligned} \tag{18}$$

Pentru comparație cu experiența, interesează ca și în capitolul precedent mărimea:

$$u(x,t) = \sum_{i=1}^{4} u_i$$

În cazul izotrop, adică a_{ij}, sînt egali cu aceeași constantă a din (18), prin eliminare se obține modelul:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + 2a\right)\left(\frac{\partial^2}{\partial t^2} - v^2 \frac{\partial^2}{x^2} + 4a \frac{\partial}{\partial t}\right) u = 0 \tag{19}$$

Se observă că dacă frecvența a este suficient de mare (19) se reduce la modelul difuzional (1) cu identificarea:

$$D = \frac{v^2}{4a} \tag{20}$$

De aici rezultă că dependența coeficientului de dispersie de pătratul vitezei este o caracteristică pentru modelele polistochastice în care mai multe procese de convecție sînt conexate poissonian.

Se observă că, în regim staționar atît modelul difuzional (1) cît și modelele polistochastice (12) și (19) duc la aceeași soluție. Cele două tipuri de modele dau rezultate diferite pentru intervale relativ mici de timp de la declanșarea proceselor.

Considerații practice

Numeroase studii experimentale au arătat că modelul difuzional (1) este insuficient pentru caracterizarea transferului de fluid în medii capilare.

Pentru corelarea experiențelor privind migrarea umidității în materiale solide supuse uscării [6] s-a recurs la folosirea unor coeficienți de migrare dependenți de umiditatea materialului poros. Deoarece fluidul străbate mai ușor un material deja udat se poate considera că viteza fluidului este proporțională cu umiditatea materialului. Din (18) și (20) rezultă o dependență parabolică a coeficientului de difuziune de umiditate.

Această ipoteză fizică duce la o bună concordanță cu rezultatele prezentate de C r i s t i a n ș.a. [6]. Autorii citați utilizează o dependență exponențială a coeficientului de dispersie de umiditate și deci de viteză. Dependența parabolică poate fi justificată prin modelul propus.

Experiențele efectuate de L y k o v [8] și prezentate într-o formă prelucrată în figura 2, justifică ipoteza de directă proporționalitate între viteza capilară v și umiditatea u. În prelucrarea datelor experimentale s-au folosit diagramele umiditate—înălțime și viteză capilară—înălțime din [8]. Se observă că dependența umiditate—viteză capilară nu este influențată de granulația nisipului utilizat în experiențele citate.

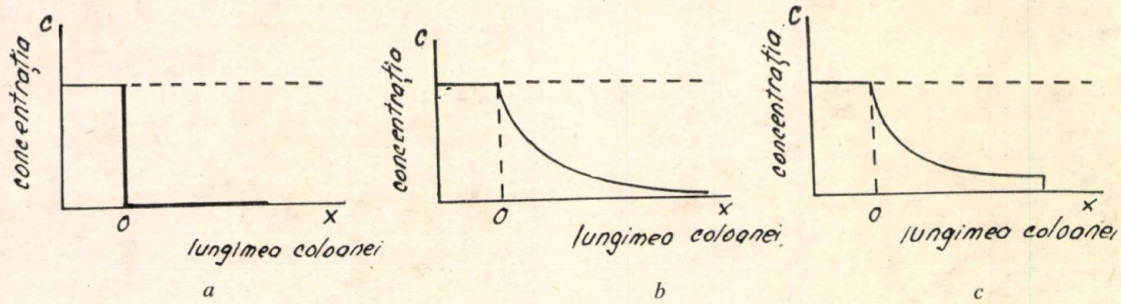


Fig. 1. Dispersia trasorului în lungul coloanei:
a — semnal treaptă (14); *b* — răspuns (16); *c* — răspuns (15).

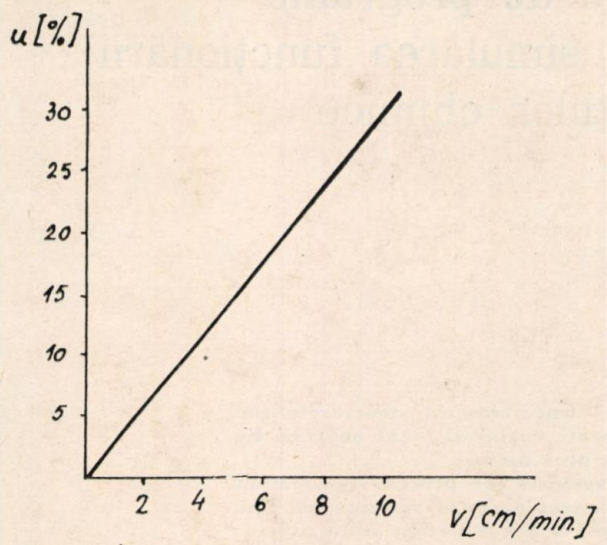


Fig. 2. Relaţia între umiditatea procentuală, u[%] şi viteza capilară, v[cm/min], pentru nisip grosier şi fin [8].

Interpretarea constantei a drept frecvenţă a schimbării sensului de deplasare sugerează posibilitatea de mărire a dispersiei hidrodinamice în medii poroase prin introducerea în aceasta a unui debit de fluid care oscilează cu frecvenţa a. Tehnica poate fi aplicată la reactoarele cu strat fix. În cazul unui lichid ionizat oscilaţiile se pot realiza şi prin folosirea unui cîmp electric alternativ.

Frecvenţa a se calculează din relaţii ca (13) şi (20) deci depinde de valorile măsurate experimental pentru coeficientul de dispersie D şi viteza capilară v.

După cum rezultă din compararea relaţiilor (15) şi (16) calculele după modelul propus sînt mult mai dificile. Acest model pune în evidenţă existenţa unui prag de concentraţie la $x = vt$ dincolo de care nu se găsesc elemente de fluid.

O experienţă de tipul celei propuse în introducere va da răspunsul reprezentat în figura (1c) în ipoteza valabilităţii modelelor de tipul (12) şi (19).

Unele rezultate experimentale asupra înlocuirii mutuale a două fluide aflate în curgere în medii poroase indică valabilitatea modelelor polistochastice [7]. Totuşi nu există încă experienţe suficient de sigure care să permită o alegere între modelele difuzionale şi cele polistochastice.

Bibliografie

1. Scheidegger, A. E. The Physis of Flow through Porous Media Toronto Press, 1960.
2. Iosifescu, M. Lanţuri Markov finite şi aplicaţii. Ed. tehnică, Bucureşti, 1977.
3. Scheidegger, A. E. Canad. J. Physis, 36, 1958, p. 649.
4. Iosifescu, M., Tăutu, P., Procese stochastice şi aplicaţii în biologie şi medicină. Ed. Academiei R.S.R., Bucureşti, 1968.
5. Goldstein, S., Quart. J. Mech. Appl. Math. 4, nr. 2, 1951, p. 129.
6. Cristian, Gh. Tudose, R. Z., Rev. Chim. 27, nr. 10, 1976,p. 858.
7. Morse, R. A., J. Petrol Technol. 6, nr. 12, 1954, p. 42.
8. Lykov, A. V., Phénomènes de transport avec chanagement de phase dans les milieux poreux ou colloidaux, Ed. C.N.R.S. Paris, 1967, p. 22

* * *

brevet

PROCEDEU DE PREPARARE A 4-SULFANILAMIDO-5,6-DIMETOXIPIRIMIDINEI

Brevet R.S.R. nr. 63.342

Invenţia se referă la un procedeu de preparare a 4-sulfanilamido-5,6-dimetoxipirimidinei, care este o sulfamidă retard, cu indicaţii în tratamentul infecţiilor cronice biliare, renale, pulmonare, meningitei, infecţiilor cu coci, leprei.

Procedeul constă în metoxilarea 4-sulfanilamido-5-metoxi-6-clorpirimidinei cu metilat de sodiu. În scopul obţinerii unui randament de 97—98,5%, metilatul de sodiu se prepară în situ din metanol tehnic şi sodiu metalic. Reacţia are loc la presiunea atmosferică şi la temperatura de 75—80°C, sub agitare, după care produsul se separă din amestecul de reacţie.

Procedeul prezintă următoarele avantaje:

— se foloseşte metanol tehnic;

— se lucrează la presiune atmosferică după o tehnologie simplă;

— se obţine un produs de reacţie lipsit de produse secundare (conţinut 96—99%), cu randamente de 97—98,5%.

Dosar nr.: 74 098
Data înregistrării: 07.03.1973
Data publicării: 20.02.1978
Int. Cl.[2]: C 07 D 239/34
Titular: Întreprinderea de medicamente, Bucureşti

ADRIAN CUTCUTACHE

Sisteme de programe pentru simularea funcționării instalațiilor chimice

D.C. 621-52:66.02

In this paper a synthesis of the problems concerning the structure of the program systems designed for steady-state chemical plant analysis by secvential and noliniar symulation, is presented.
Basic characteristics of the program systems for process symulation and, in accordance with this, the component parts of systems and the information sets required by the execution of a symulation are analysed.

Programul adoptat de cel de-al XI-lea Congres al P.C.R. prevede ca în cincinalul 1976—1980 să se acorde o importanță deosebită valorificării superioare a materiilor prime, reducerii cheltuielilor de producție și obținerii unor produse competitive pe plan internațional. Pentru îndeplinirea acestor sarcini, un rol deosebit se va acorda perfecționării bazei tehnico-științifice, utilizării pe scară largă a metodelor moderne de cercetare-proiectare, prin aceasta înțelegîndu-se și utilizarea eficientă a tehnicii moderne de calcul. În acest sens, simularea cu ajutorul echipamentelor electronice de calcul a funcționării instalațiilor chimice reprezintă una dintre metodele eficiente și moderne de lucru pentru activitățile de cercetare, proiectare și exploatare.

Instalațiile chimice moderne sînt caracterizate prin scheme complexe ale proceselor tehnologice, acestea fiind alcătuite dintr-un număr mare de elemente, între care există un transport de materiale, energie și informații.

Datorită complexității schemelor tehnologice a apărut necesitatea simulării funcționării instalațiilor respective cu ajutorul sistemelor electronice de calcul. Aceasta constă în calculul pe baza unui model matematic a mărimilor care descriu materialele la ieșirea din fiecare utilaj, pornind de la condiții funcționale și condiții referitoare la materialele care intră în utilaj, ansamblul condițiilor fiind impus de legătura utilajului cu restul instalației.

Simularea funcționării unei instalații tehnologice, necesară fie în cercetare-proiectare, fie pentru îmbunătățirea parametrilor de exploatare, devine o problemă laborioasă, deoarece trebuie să ia în considerație toate informațiile care definesc interconexiunea fiecărui utilaj cu celelalte utilaje din instalație. De asemenea, se cunoaște că în scopul creșterii eficienței instalației, majoritatea schemelor tehnologice conțin recicluri de materiale și energie. Prezența reciclurilor complică simularea, fiind necesară efectuarea unui volum mare de calcule în scopul determinării cantităților de materiale și energie recirculate.

Mai mult, pentru fiecare utilaj calculele se bazează uneori pe modele matematice complexe neliniare, în care intervin informații privind cantitățile, parametrii de lucru — presiune, temperatură — și proprietățile fizice ale materialelor prelucrate.

Acestea reprezintă unele dintre principalele motive care au condus pe plan mondial, paralel cu dezvoltarea sistemelor electronice de calcul, la crearea unor sisteme de programe pentru simularea instalațiilor chimice.

Rezultatele obținute confirmă pe deplin utilitatea lor prin: posibilitatea de a studia mai multe variante de scheme tehnologice, reducerea duratelor de transpunere la scară industrială, îmbunătățirea parametrilor de funcționare în vederea modernizării tehnologiilor și facilitarea implementării calculatoarelor de conducere a proceselor.

Conceptul informatic al simulării, metode de execuție a simulării

Simularea cu ajutorul sistemelor electronice de calcul a impus analiza procesului tehnologic din punct de vedere informatic. Sub acest aspect, o schemă tehnologică este privită ca un graf. În acest graf, nodurile denumite STADII reprezintă modelul matematic al fenomenelor fizico-chimice care au loc în utilajele instalației descriind modificările calitative și cantitative pe care utilajele le produc asupra fluxurilor de materiale și energie ale instalației. Arcele grafului denumite FLUXURI sînt alcătuite din ansamblul informațiilor care descriu transferurile de materiale și energie existente în instalație.

În prezent există mai multe metode pentru simularea funcționării în regim staționar a unei instalații chimice, și anume:

a. Reprezentarea stadiilor prin modele matematice liniare, debitele de materiale ale fluxurilor care fac legătura dintre stadii constituind necunoscutele modelului. Acest mod de abordare a problemei, care se reduce la a rezolva un sistem de ecuații liniare, are următoarele caracteristici: execuția ra-

pidă și simultană a simulării întregii scheme, posibilitatea de a realiza sinteza structurii schemelor (stadii și fluxuri) și optimizarea funcționării instalației. Ca dezavantaje se pot enumera: producerea unor erori datorate liniarizărilor și imposibilitatea de a se determina toate elementele caracteristice ale fluxurilor (presiunea, temperatura, proprietățile fizice și termodinamice), precum și ale utilajelor.

b. Realizarea simulării pe baza modelării riguroase, secvențiale, a fenomenelor fizico-chimice din stadii, prin care se pot calcula toate elementele caracteristice fluxurilor și utilajelor.

O astfel de metodă are ca dezavantaje: manipularea unui volum mare de informații, utilizarea unor sisteme de programe sofisticate.

Această metodă va fi prezentată în cele ce urmează, analizîndu-se principiile care stau la baza unui sistem de programe utilizat pentru simularea secvențială în regim staționar a proceselor tehnologice.

Condiții impuse unui sistem de programe de simulare

Simularea secvențială, neliniară se poate executa cu ajutorul unui sistem de programe care permite, pentru fiecare stadiu, efectuarea tuturor calculelor necesare pentru determinarea fluxurilor de ieșire din stadiu pe baza informațiilor privind fluxurile de intrare și a unor informații legate de performanțele tehnice ale stadiului.

Pentru a fi eficient un astfel de sistem de programe de simulare trebuie să asigure următoarele:

— elaborarea simplă a datelor inițiale și validarea acestora;

— analiza structurii date a schemei procesului, în scopul identificării reciclurilor;

— posibilitatea de a putea fi utilizat atît la faza de proiectare, cît și la cea de exploatare a instalației;

— independență în funcționare, asigurată prin programe care să execute și efectuarea calculelor de proprietăți fizice și termodinamice;

— organizarea și gestionarea corespunzătoare a volumului mare de informații referitoare la fluxuri și stadii;

— realizare modulară a programelor și flexibilitatea de interconectare a acestora.

Seturi de informații pentru simulare

Informațiile necesare simulării unei instalații chimice corespunzătoare elementelor fizice, de structură și matematice pe care le reprezintă pot fi clasificate în trei grupe principale:

— informații de flux;
— informații de stadiu;
— informații auxiliare.

Informațiile de flux (informații care definesc un flux) sînt alcătuite din: parametrii de lucru ai fluxului (presiune, temperatură), conținutul de energie termică (entalpia), debitul total de masă și/sau debitul volumic, debitele de masă ale componenților, fracțiunile lichide sau de vapori ale fluidelor și elementele de identificare ale fluxului în cadrul schemei.

Simularea implică prelucrarea informațiilor de flux pe baza modelelor matematice ale stadiilor cu ajutorul unor programe denumite MODULE DE CALCUL, avîndu-se în vedere informațiile care descriu studiul și proprietățile fizice ale fluxurilor.

Informațiile de stadiu (parametrii unităților) sînt toate mărimile fizice, constructive, de transfer termic și de masă care caracterizează fiecare utilaj din instalație.

Aceste informații au valori impuse atunci cînd se execută simularea funcționării unei instalații existente sau pot fi definite prin valori discrete, în vederea proiectării.

O clasificare a acestui tip de informații poate fi făcută astfel:

— informații generale de identificare și interconexiune ale stadiului cu schema, prin care se specifică: denumirea stadiului, denumirea modulului de calcul, denumirea fluxurilor de intrare și ieșire;

— informații specifice fiecărui stadiu prin care acesta este descris funcțional și constructiv, cum sînt: elementele geometrice ale utilajelor de transfer de căldură, existența refluxului unei coloane de distilare, constantele vitezelor de reacție etc.

Informațiile auxiliare servesc sistemului de programe pentru organizarea execuției calculelor. Astfel de informații sînt:

— coeficienți și constante necesare pentru calculul proprietăților fizice și termodinamice;

— valori ale unor proprietăți, ca: presiunea critică, temperatura critică, masa moleculară etc.;

— date privind ordinea în care se execută calculul secvențial al stadiilor;

— date care indică dimensiunile aplicației, numărul de stadii, numărul total de fluxuri, numărul de componenți ai fluxurilor de materiale etc.;

— precizarea metodelor de calcul ale proprietăților fizice și termodinamice, unităților de măsură, opțiunilor privind editarea informațiilor de flux și stadiu;

— valori ale costurilor utilajelor, valori standardizate ale dimensiunilor geometrice ale utilajelor, mărimi cu caracter economic.

Secțiunile componente ale sistemului de programe de simulare

Sistemul de programe de simulare în ansamblul său realizează gestionarea tuturor informațiilor, precum și evaluarea lor printr-o apelare corespunzătoare a modulelor de calcul ale stadiilor, a programelor de proprietăți fizice și termodinamice, a programelor economice și a unor programe cu caracter matematic.

Structura generală a unui sistem de programe de simulare, prezentată schematic în figura 1, cuprinde următoarele subsisteme și biblioteci [1—6]:

Subsistemul coordonator COORDON alcătuit din:

— programul executiv central PEC;

— programul pentru introducerea și validarea informațiilor inițiale INPUT;

— programul de analiză structurală a schemei procesului tehnologic ANALS;

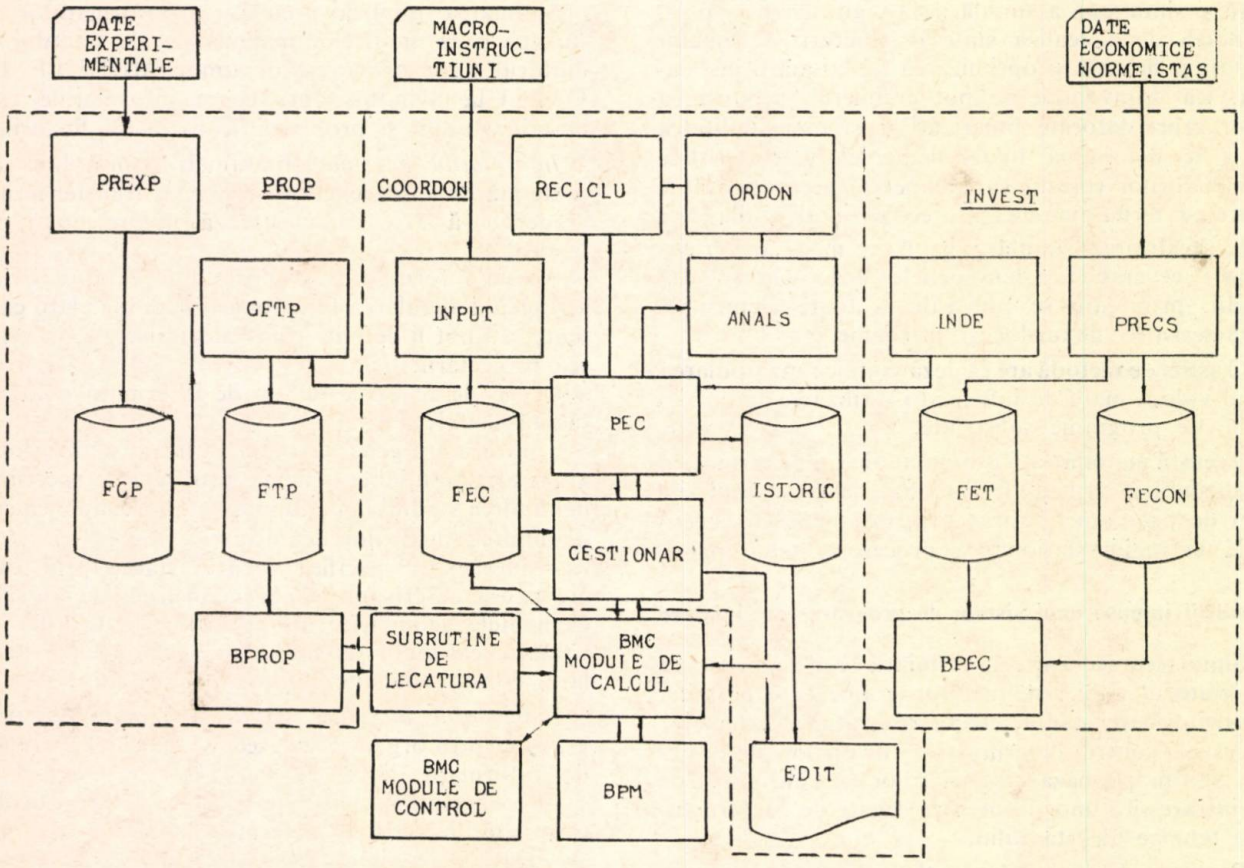


Fig. 1. Schema bloc a sistemului de programe de simulare.

— programul ORDON pentru stabilirea ordinei de calcul;

— programul EDIT folosit în scopul editării rezultatelor calculelor;

— programul GESTIONAR care execută gestionarea și transferul informațiilor între modulele de calcul;

— programul RECICLU pentru controlul convergenței calculelor pentru recicluri;

— fișierul cu informații de echipament FEC;

— fișierul ISTORIC pentru informații calculate de flux și stadiu.

Biblioteca de module de calcul BMC conținînd:

— subprograme pentru calcule de utilaj conform unor modele matematice cu grade diferite de rigurozitate;

— module de control, respectiv subprograme avînd rolul de a modifica dirijat informațiile de stadiu în scopul obținerii unor valori dorite pentru informațiile de flux.

Biblioteca de programe matematice BPM compusă din: subprograme pentru stabilirea valorilor informațiilor în scopul grăbirii convergenței calculelor iterative, subprograme pentru rezolvări de sisteme de ecuații etc.

Subsistemul **PROP** necesar pentru calculul proprietăților fizice și termodinamice constituit din:

— programul **PREXP** pentru prelucrări de date experimentale;

— fișierul general FGP conținînd constante necesare în calcule de proprietăți pentru o gamă largă de substanțe;

— fișierul temporar FTP utilizat pentru memorarea constantelor utile numai pentru calculul proprietăților substanțelor specifice aplicației respective;

— programul GFTP pentru generarea și exploatarea fișierului FTP;

— biblioteca BPROP conținînd programe de calcul ale proprietăților fizice și termodinamice ale substanțelor.

Subsistemul INVEST pentru execuție de calcule cu specific economic format din:

— programul pentru prelucrarea informațiilor, economice și elemente constructive standard (PRECS);

— fișierul FECON al informațiilor economice;

— fișierul FET conținînd elemente constructive standard;

— biblioteca pentru program de calcul economic (BPEC);

— programul pentru calculul indicatorilor economici INDE.

Conducerea calculelor de către subsistemul coordonator, influența reciclurilor

Subsistemul coordonator (COORDON) este astfel conceput încît să respecte conceptul de simulare descris anterior.

Un astfel de program organizează desfășurarea tuturor calculelor apelînd secvențial modulele de calcul ale stadiilor într-o ordine asemănătoare cu cea în care se desfășoară procesul tehnologic. Acest program furnizează fiecărui stadiu informațiile pri-

vind fluxurile de intrare și informațiile de stadiu corespunzătoare, păstrînd pentru calculul celorlalte stadii informațiile de flux rezultate.

Prezența în schema tehnologică a unor recicluri de materiale și energie impune adoptarea unor măsuri speciale în organizarea calculelor. Procesul general utilizat constă în „deschiderea" reciclurilor prin „tăierea" unuia dintre fluxuri, respectiv atribuirea unor valori informațiilor fluxului tăiat. În acest fel, se obține temporar, o schemă arborescentă. Pentru fiecare reciclu astfel deschis, calculele se execută secvențial în ordinea desfășurării procesului, determinîndu-se iterativ valorile îmbunătățite ale informațiilor fluxului tăiat. Procedeul continuă pentru fiecare reciclu pînă la „convergență", respectiv pînă la obținerea unor diferențe mici dintre valorile informațiilor fluxurilor tăiate din două iterații succesive. După atingerea convergenței, calculul continuă secvențial pentru celelalte stadii și iterativ pentru celelalte recicluri.

Subsistemul COORDON trebuie astfel conceput încît să permită modificarea permanentă a ordinei de calcul, funcție de: prezența reciclurilor, numărul de calcule iterative pentru fiecare reciclu și numărul fluxurilor tăiate alese.

În concepția sistemelor de programe de simulare subsistemul COORDON prin structura și caracteristicile funcționale determină performanțele întregului sistem de simulare (fig. 1).

Considerații privind utilizarea rațională a memoriei sistemelor de calcul

Complexitatea funcțiilor îndeplinite de sistemul de programe de simulare duce la elaborarea unor programe de mari dimensiuni. La aceasta se adaugă și necesitatea manipulării unui volum mare de informații. Din aceste motive, se impune alegerea unor modalități de asamblare a tuturor programelor care să permită compactizarea sistemului de programe în vederea utilizării raționale a spațiului disponibil în memoria operativă a sistemelor de calcul. Soluția cea mai adecvată constă în utilizarea unui program executiv central PEC de mici dimensiuni, rezident în memorie împreună cu un ansamblu de liste de informații rezervate, necesare simulării, program care are rolul de a organiza apelarea celorlalte programe.

Un rol important în folosirea eficientă a memoriei sistemului de calcul îl joacă și modul de organizare a seturilor de informații și de transfer a acestora între diversele programe.

În acest sens soluțiile recomandabile sînt:

— organizarea informațiilor sub forma unor liste cu structură vectorială care să fie alcătuite din subgrupe de informații;

— subgrupele de informații să aibă o lungime variabilă în funcție de dimensiunile aplicației;

— reținerea în liste a subgrupelor de informații să se facă dinamic respectiv să se elimine informațiile nefolositoare în calculele ulterioare și să se înlocuiască cu altele necesare în etapa de calcul aflată în curs de desfășurare;

— spațiile din memorie ocupate de liste temporar utilizate să fie refolosit pentru generarea altor liste;

— informațiile utilizate cu o frecvență mai mică să fie păstrate în fișiere externe (de exemplu informațiile de echipament pot fi memorate pe un fișier extern —FEC).

Furnizarea informațiilor inițiale și organizarea lor sub formă de macroinstrucțiuni

Un element important care determină facilitățile de utilizare practică a sistemelor de simulare avînd influență indirectă și asupra corectitudinii rezultatelor o constituie modul de furnizare a importantului volum de informații inițiale de flux, stadiu și auxiliare.

Rezultate optime în această privință s-au obținut prin aplicarea unei soluții specifice „software"-ului de bază din tehnica de calcul și anume organizarea informațiilor inițiale pe seturi sub forma unor macroinstrucțiuni.

În această lucrare o macroinstrucțiune reprezintă un set de informații, cu semnificație unitară, aparținînd uneia dintre cele trei grupe de informații: de flux, stadiu sau auxiliare.

Fiecare macroinstrucțiune este alcătuită din două părți: CODUL macroinstrucțiunii care permite identificarea în mod univoc a setului de informații și PARAMETRII macroinstrucțiunii care definesc semnificația și valorile informațiilor.

În acest fel ansamblul informațiilor inițiale necesare pentru execuția unei simulări va fi format dintr-o succesiune de macroinstrucțiuni specifice aplicației.

Decodificarea macroinstrucțiunilor și validarea informațiilor inițiale

În cadrul subsistemului COORDON setul de macroinstrucțiuni este prelucrat de o secvență de programe denumită INPUT pe schema din figura 1 avînd ca sarcini: decodificarea macroinstrucțiunilor în vederea identificării informațiilor, validarea corectitudinii informațiilor și memorarea valorilor acestor informații în liste specifice.

În această etapă a simulării o importanță deosebită o are analiza amănunțită a erorilor posibile în setul de marcoinstrucțiuni cu scopul de a elimina în proporție cît mai mare eventualele rezultate eronate. Analiza erorilor este necesar să se refere la:

— sintaxa macroinstrucțiunilor, prin aceasta verificîndu-se și atribuirea corectă a valorilor parametrilor;

— concordanța dintre parametrii diverselor macroinstrucțiuni;

— prezența tuturor macroinstrucțiunilor necesare pentru aplicația dată;

— abateri de la regulile privind ordinea macroinstrucțiunilor.

Analiza structurii schemei date a procesului tehnologic

Următoarea etapă a simulării constă în analiza schemei date a procesului tehnologic, respectiv a legăturilor prin fluxuri dintre stadii. Prin această analiză se urmăresc două scopuri:

— o verificare a informațiilor inițiale continuînd etapa anterioară cu referire la corectitudinea descrierii schemei;

— determinarea tuturor informațiilor privind desfășurarea procesului în scopul organizării execuției calculelor.

În urma acestei analize programul numit ANALS creează o listă cuprinzînd stadiile și fluxurile dintre acestea.

Ținînd seama de dificultățile ivite în calculul iterativ a schemelor avînd recicluri devine necesară optimizarea ordinei de apelare a modurilor de calcul ceea ce se obține prin minimizarea numărului de fluxuri tăiate.

Descrierea ordinei de calcul optime și precizarea fluxurilor tăiate poate fi făcută pe două căi: prin macroinstrucțiuni, utilizatorul sistemului determinînd soluțiile manual pe baza algoritmelor existente în literatură [7—8] sau printr-un program specializat ORDON care utilizează listele create de programul ANALS.

În conformitate cu ordinea de calcul optimă se corectează listele create de programul ANALS obținîndu-se lista ordinii de apelare a modulelor de calcul și a fluxurilor tăiate utilizată pentru organizarea calculelor.

Gestionarea informațiilor de flux și stadiu

Subsistemul COORDON permite execuția calculelor tuturor stadiilor prin apelarea modulelor de calcul conform succesiunii obținute în urma analizei structurii schemei procesului tehnologic.

Pentru fiecare modul de calcul subsistemul COORDON apelează un program de gestionare a informațiilor de flux și stadiu (GESTIONAR) care execută următoarele funcțiuni:

— generarea unei liste cuprinzînd informații pentru fluxurile de intrare în stadiul analizat;

— generarea unei liste pentru fluxurile de ieșire din același stadiu dacă acestea au valori impuse;

— preluarea din fișierul extern FEC a informațiilor de stadiu;

— depunerea informațiilor referitoare la fluxurile de ieșire calculate, într-o listă generală de informații de flux;

— eliminarea din lista generală de informații de flux a tuturor informațiilor neutralizabile în calculele următoare.

Variabile de flux utilizate pentru controlul „convergenței" calculelor iterative ale reciclurilor

Legat de existența reciclurilor este necesar controlul calculelor iterative în vederea obținerii unei convergențe rapide a valorilor fluxurilor tăiate.

Controlul convergenței la nivelul unei singure variabile de flux reduce substanțial timpul de obținere a soluției. Se poate demonstra că dintre toate informațiile de flux care apar în simulare pentru controlul convergenței este necesar și suficient să se analizeze numai debitul total de masă al fluxului tăiat.

Module de calcul ale stadiilor

Posibilitățile de utilizare a sistemului de programe de simulare la o gamă variată de instalații chimice sînt în mare măsură dictate de biblioteca de module de calcul și de felul în care sînt concepute aceste programe. Pentru a putea fi interconectate în mod optim la sistemul de programe de simulare modulele de calcul trebuie să răspundă la următoarele cerințe:

— să utilizeze informațiile de stadiu din listele sistemului;

— să preia informațiile de flux din lista de fluxuri de intrare iar în urma calculelor să depună informațiile în lista de fluxuri de ieșire;

— să aibă posibilitatea, opțională, de a edita valorile mărimilor calculate și să depună aceste mărimi într-un fișier (ISTORIC în figura 1) în vederea editării ulterioare;

— să execute calculul proprietăților fizice și termodinamice prin apelarea programelor din biblioteca BPROP a subsistemului PROP și de asemenea să efectueze calculele economice cu ajutorul programelor din biblioteca BPEC a sistemului INVEST;

— ca suport matematic să folosească programe din biblioteca de programe matematice. Rezultă că modulele de calcul concentrează la nivelul lor întreaga interconexiune dintre subsistemele COORDON, PROP și INVEST precum și accesul la diversele biblioteci ale sistemului.

Editarea rezultatelor simulării

Unul dintre obiectivele urmărite la elaborarea oricărui sistem de programe de simulare îl constituie conceperea corespunzătoare a unui program care să execute afișarea tuturor informațiilor de flux și echipament. Pentru a fi un instrument util în simulare acest program (notat în figura 1 cu numele EDIT) trebuie să aibă următoarele posibilități:

— să prezinte toate informațiile sub o formă sugestivă și compactă grupate în informații de flux și stadiu;

— să asigure identificarea caracteristicilor de bază a aplicației respective, a fluxurilor și stadiilor;

— să permită interpretarea corectă și rapidă a rezultatelor;

— să editeze la cerere sau automat rezultatele finale și/sau intermediare.

Pe lîngă editarea rezultatelor sistemul de programe de simulare trebuie să aibă posibilitatea de stocare a acestora pe un fișier extern (ISTORIC) în scopul utilizării lor ulterioare.

Calculul proprietăților fizice și termodinamice

O condiție de bază impusă unui sistem de programe de simulare este aceea de a fi capabil să calculeze prin programele sale toate proprietățile fizice și termodinamice utilizate de către modulele de calcul.

În acest scop orice sistem este prevăzut cu o bibliotecă (BPROP) conținînd programe pentru calculul proprietăților unei game variate de compo-

nenți puri și amestecuri de componenți. Pentru astfel de calcule se pot utiliza diverse metode:

— metode care utilizează proprietățile fizice de bază ca: presiunea critică, temperatura critică, masa molară etc.;

— metode empirice utilizînd coeficienți și constante definite pentru fiecare component pur;

— metode bazate pe funcții de interpolare pentru un set de valori deduse experimental.

Sistemul de programe impune metodelor următoarele condiții:

— să poată fi utilizate pentru un număr mare de componenți;

— să permită evaluarea proprietăților în limite largi de presiune și temperatură fără a conduce la erori importante;

— să asigure calculele rapide prin programe scurte care să poată coexista în memoria calculatorului alături de modulele de calcul.

Valorile constantelor și ale proprietăților fizice și termodinamice sînt prelucrate de un program, (PREXP) al subsistemului PROP și apoi depuse într-un fișier general (FGP). Pentru a mări viteza de acces la astfel de informații sistemul de programe de simulare lucrează cu un fișier temporar (FTP) care conține numai seturile de informații legate strict de substanțele implicate într-o aplicație. Fișierul FTP se generează la începutul simulării prin programul GFTP pe baza elementelor furnizate de macroinstrucțiuni și a informațiilor preluate din fișierul FGP.

Subrutine de legătură

Exploatarea rațională a programelor de calcul al proprietăților a impus necesitatea existenței unor subrutine de legătură cu modulele de calcul a stadiilor. O subrutină de legătură execută următoarele funcțiuni:

— calculul unei proprietăți fizice pentru o singură stare de agregare și pentru un component pur sau un amestec de componenți;

— extragerea din fișierul FTP a seturilor de informații necesare;

— posibilitatea ca pe baza opțiunilor utilizatorului să apeleze programele de calcul ale proprietăților corespunzătoare unei metode alese;

— modificarea metodei de calcul a proprietății dacă cea aleasă nu este corespunzătoare pentru intervalele de presiune și temperatură ale aplicației;

— afișarea la cerere a valorilor calculate pentru proprietăți;

— crearea unei serii de calcule de proprietăți dacă metoda de calcul a proprietății curente necesită cunoașterea altor proprietăți.

În scopul facilitării aplicării sistemului de programe de simulare este recomandabil ca pentru o proprietate dată metoda de calcul să fie unică pentru întreaga schemă tehnologică putînd fi schimbată numai automat prin subrutinele de legătură.

Subsistemul INVEST

O ultimă secțiune a sistemului de programe de simulare o constituie subsistemul INVEST utilizat pentru evaluări ale valorilor de investiții și calcule de indicatori tehnico-economici. De asemenea prin același subsistem se furnizează modulelor de calcul valori standardizate ale unor elemente constructive.

Subsistemul utilizează două fișiere: unul cu elemente standardizate (FET) și celălalt (FECON) cu informații economice ca: prețuri unitare, coeficienți de recuperare a investițiilor etc. Cele două fișiere sînt generate cu ajutorul unui program (PRECS) și sînt exploatate de către biblioteca cu programe de calcul economic BPEC.

Concluzii

Simularea unei instalații chimice cu ajutorul echipamentelor electronice de calcul se realizează cu un sistem de programe astfel conceput încît să permită calculul informațiilor care descriu utilajele și fluxurile de materiale și energie prelucrate în procesul respectiv.

În sistemul de programe de simulare calculele se succed în ordinea în care se desfășoară procesul tehnologic. Astfel, așa cum o instalație este compusă din utilajele conectate prin conducte tot astfel sistemul de programe de simulare constă dintr-un set de module de calcul ale stadiilor care sînt interconectate prin fluxuri de informații descriind materialele transportate între utilajele instalației.

Modificările reale ale proprietăților fizice și termodinamice care au loc în instalație se materializează în cadrul sistemului de programe prin modificări ale valorilor proprietăților calculate.

Simularea secvențială, neliniară nu exclude și nu reduce importanța simulării liniare. Experiența arată că simularea liniară este utilă în etapele preliminare de calcul furnizînd informații privind reciclurile de materiale și energie ceea ce ulterior scurtează în mod apreciabil durata calculelor simulării neliniare.

Un sistem de simulare conceput pe baza principiilor descrise a fost aplicat într-o serie de cazuri, rezultatele obținute fiind corespunzătoare cerințelor.

Bibliografie

1. Crowe, C. M., Hamielec, A. E., Hoffman, T. W., Johnson, A. I., Woods, D. R. Shanon, P. T., Chemical Plant Simulation. An Introduction to Computer-aided Steady-state Proces-Analysis, Prentice-Hall, Inc. Englewood Clifie, N.J.
2. Toong, T. Information Handlsng Program for Analysis and Design of Engineering and Management Systems, Mc. Master University, Hamilon, Ontario, Canada, 1968
3. * * * Program SSI/100. Process Simulator. User's Manual Simulation, Sciences Inc. California.
4. Seader, J. D., Seider, W. D., și Pauls, A. C., FLOWTRAN Simulation — An Introduction, 1974
5. Franks, G. E. Modeling and Simulation in Chemical Engineering, Wiley — Interscience, 1972.
6. Ionescu-Bălcești, M. Cutcutache, A., Belcea, I.M Rev. Automatică, management, calculatoare, 25, 1978, pag. 159
7. Ravindra, S.U., Edward, A.G. An Efficient Algorithm for Optmum Decomposition of Recycle Systems,AIChE-J. **18**, Nr. 3, 1972i, p. 533
8. Sargent, R. W. H., Wester berg, A. W., „Speed-up" in Chemical Engineering Design, Trans. Instn. Chem. Engrs., **42**, 1964, p. 190.

* * *

VICTOR LITEANU

Algoritm și program FORTRAN pentru calcularea parametrilor dreptei de calibrare a sistemelor analitice, din puncte experimentale care se găsesc în interiorul benzii de încredere hiperbolică a dreptei de calibrare

D.C. 681.3 : 543

The paper proposes an algorithm and a FORTRAN program for computing the parameters of the analytical systems calibration line, from experimental points located in the hyperbolic confidence band. The sequential computing eliminate, zwith the choosed P probability, all the points which are to be found out of the confidence band. The paper presents, on the basis of a practical example, indices which prouve the great efficiency of the method that may be applied in a wide field, exemplified by some directions.

Toate metodele de analiză chimică se bazează pe utilizarea funcției de transfer:

$$y = f(c)$$

deci pe conversia semnalului analitic în concentrație.

Dacă această relație nu este liniară, prin operații adecvate (schimbare de variabilă), funcția de transfer se poate liniariza.

Considerînd o distribuție normală a punctelor (c, y) în jurul regresiei liniare de calibrare, pentru calculul parametrilor dreptei de calibrare:

$$y = a + b \cdot c$$

trebuie eliminate punctele cu valori extreme, deci care nu aparțin benzii de încredere asociată dreptei de calibrare, bandă limitată cu probabilitatea P de cele două arce de hiperbolă, după cum se poate observa în figura 1.

Această lucrare propune un algoritm și un program de calcul în FORTRAN, care determină parametrii dreptei de calibrare cu intervalul lor de încredere, calculele fiind făcute numai cu punctele experimentale care, toate, se găsesc în interiorul benzii de încredere hiperbolică pentru valorile individuale ale semnalului, din jurul dreptei de calibrare (punctele din afara benzii fiind eliminate, iar calculele refăcute). Astfel, se dau coordonatele a N puncte experimentale:

$$(C_i, Y_i)_{\overline{i}} = \overline{1, N},$$

se fixează un nivel P de probabilitate, se inițializează printr-o instrucțiune DATA variabilele Student [1] T_i, $\overline{i = 1,30}$ $(T(P, N-2))$, apoi se calculează [2]:

$$CMED = \frac{\sum_{i=1}^{N} C_i}{N}$$

$$YMED = \frac{\sum_{i=1}^{N} Y_i}{N}$$

$$SCC = \sum_{i=1}^{N} C_i^2 - \frac{\left(\sum_{i=1}^{N} C_i\right)^2}{N}$$

$$SCY = \sum_{i=1}^{N} C_i \cdot Y_i - \frac{\sum_{i=1}^{N} C_i \cdot \sum_{i=1}^{N} Y_i}{N}$$

$$SYY = \sum_{i=1}^{N} Y_i^2 - \frac{\left(\sum_{i=1}^{N} Y_i\right)^2}{N}$$

parametrii

$$B = \frac{SCY}{SCC}$$

și

$$A = YMED - B \cdot CMED$$

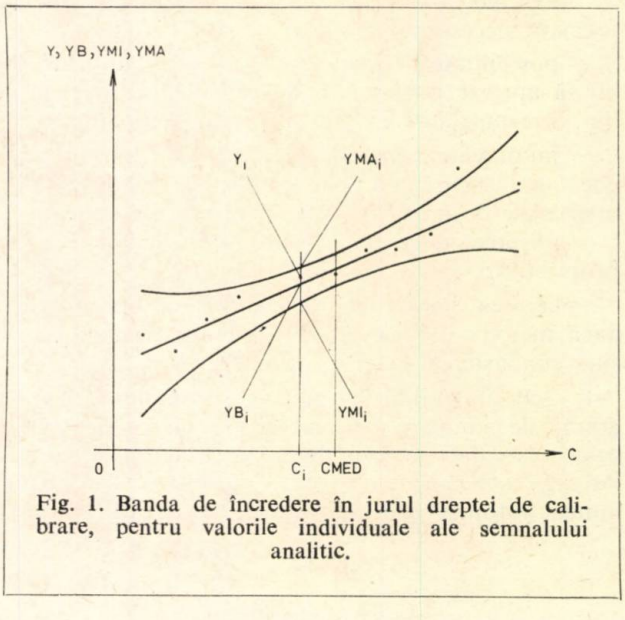


Fig. 1. Banda de încredere în jurul dreptei de calibrare, pentru valorile individuale ale semnalului analitic.

ai dreptei de calibrare prin metoda celor mai mici pătrate

$$YB_i = A + B \cdot C_i,$$

$$S = \sqrt{\frac{SYY - B \cdot SCY}{N - 2}}$$

iar pe baza relațiilor

$$YMI_i = YB_i - TN{-}2 \cdot S \cdot \sqrt{1 + \frac{1}{N} + \frac{(C_i - CMED)^2}{SCC}}$$

$$YMA_i = YB_i + TN{-}2 \cdot S \cdot \sqrt{1 + \frac{1}{N} + \frac{(C_i - CMED)^2}{SCC}}$$

care definesc, punct cu punct, marginile inferioară și superioară a benzii de încredere hiperbolică (cele două arce de hiperbolă) pentru valorile individuale ale semnalului, din jurul dreptei de calibrare, programul testează dacă punctele experimentale se găsesc în interiorul benzii, iar cele care nu se găsesc sînt tipărite și eliminate din calcul care este refăcut fără ele, odată cu selecționarea noii valori a variabilei Student pentru un număr mai mic de grade de libertate. La un anumit pas de calcul (posibil chiar primul), toate punctele experimentale se găsesc în interiorul

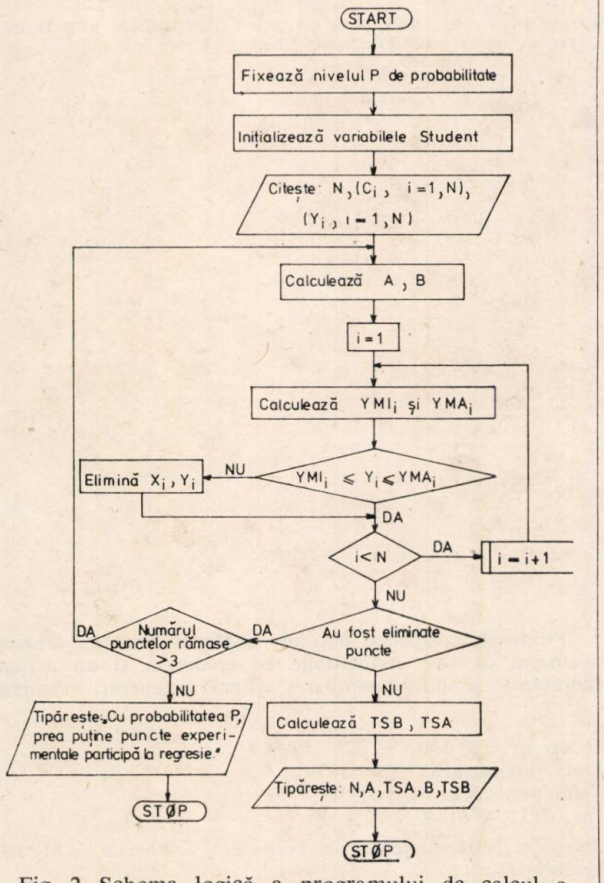


Fig. 2. Schema logică a programului de calcul a parametrilor dreptei de calibrare.

benzii de încredere. În acest caz programul calculează componenta intervalului de încredere pentru B, notată TSB ($B \pm TSB$), și cea pentru A, notată TSA ($A \pm TSA$), pe baza relațiilor [3]:

$$TSB = TN{-}2 \cdot S \cdot \sqrt{\frac{N}{N \cdot \sum_{i=1}^{N} C_i^2 - \left(\sum_{i=1}^{N} C_i\right)^2}}$$

$$TSA = TSB \cdot \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N} C_i^2}{N}},$$

programul oprindu-se prin tipărirea valorilor finale ale N, A, TSA, B, TSB.

Dacă la un moment dat, în procesul eliminării punctelor experimentale ce se situează în afara benzii de încredere, numărul punctelor rămase este $\leqslant 3$, calculul se oprește cu mesajul: „Cu probabilitatea P, prea puține puncte experimentale participă la regresie". În această situație, sau se alege un nivel de probabilitate mai ridicat, sau se reiau experiențele cu mai multe atenție.

Schema logică a programului care calculează parametrii dreptei de calibrare, conform algoritmului descris anterior, poate fi urmărită în figura 2.

Programul (63 instrucțiuni FORTRAN), prelucrînd 48 seturi de date avînd în medie cîte 13,66 puncte experimentale și efectuînd în medie cîte 4,10 eliminări de puncte cu probabilitatea $P = 90\%$, a avut un timp total de rulare de 3,42 min din care timpul de execuție în care a intrat și tipărirea coordonatelor punctelor experimentale, a coordonatelor punctelor eliminate, și a parametrilor calculați, a fost de 2,10 min, unitatea centrală de prelucrare și calcul lucrînd efectiv 51,08 s. Lungimea programului, rulat pe calculator FELIX C-256, a fost de 17,23 Kocteți, calculele fiind făcute în dublă precizie, prin opțiunea DBL.

S-a lucrat cu $P = 90\%$, probabilitate foarte restrictivă, presupunînd o grupare foarte strînsă a punctelor experimentale în jurul dreptei de calibrare, deci o împrăștiere redusă. Practic se lucrează cu $P = 95\%$. Totuși, s-a lucrat cu $P = 90\%$ deoarece punctele experimentale, avînd o împrăștiere mică în jurul dreptelor de calibrare, la $P = 95\%$, toate punctele experimentale ale celor mai multe seturi erau de la început în interiorul benzilor de încredere ale dreptelor de calibrare iar eficacitatea algoritmului și a programului nu putea fi testată.

Eficacitatea algoritmului propus rezultă urmărind scăderea intervalului de încredere pentru A și B, în cursul prelucrării statistice. Astfel, dintr-un set cu 15 puncte experimentale (vezi tabelul 1), în 7 pași de calcul au fost eliminate 7 puncte experimentale (la alte seturi de date, numărul pașilor de calcul a fost mai redus decît numărul punctelor eliminate).

Tabelul 1

DATELE EXPERIMENTALE SUPUSE PRELUCRĂRII STATISTICE

Nr. crt.	C	Y	Punctele eliminate și ordinea eliminării lor
1	1,4770	−1,0975	
2	1,6020	−0,9145	2
3	1,6990	−0,7587	7
4	1,7780	−0,6370	6
5	1,8450	−0,5315	
6	1,9030	0,4405	1
7	1,9540	−0,3624	
8	2,0000	−0,2916	
9	2,0410	−0,2279	
10	2,0790	−0,1698	
11	2,1140	−0,1173	
12	2,1460	−0,0676	
13	2,2040	0,0183	5
14	2,2550	0,0952	4
15	2,3010	0,1632	3

Înainte de eliminare, $A = -3{,}1947$, $TSA = 6{,}9465 \cdot 10^{-1}$, $B = 1{,}4784$, $TSB = 3{,}5193 \cdot 10^{-1}$. După eliminare, $A' = -3{,}3724$, $TSA' = 3{,}5762 \cdot 10^{-3}$, $B' = 1{,}5402$, $TSB' = 1{,}8177 \cdot 10^{-3}$.

Valorile rapoartelor:

$$\frac{TSA}{TSA'} = 194{,}2425$$

și

$$\frac{TSB}{TSB'} = 193{,}6128$$

arătînd de cîte ori s-au redus intervalele de încredere pentru A și B în urma prelucrării statistice a datelor experimentale, arată marea eficacitate a algoritmului.

Programul de calcul bazat pe acest algoritm a fost folosit la calcularea parametrilor dreptelor de calibrare în aplicații legate de prelucrarea datelor reologice ale unor soluții macromoleculare, de schimburi izotopice, de calcularea limitei de detecție a semnalelor analitice, de calcularea punctului de echivalență în titrări liniare.

Algoritmul și programul propuse sînt utile la calcularea parametrilor dreptei de calibrare cu o acurateţe mai mare.

Bibliografie

1. Mandel, J. The statistical analysis of experimental data, Intersc. Publ., New York, 1964.
2. Acton, F. S., Analysis of straight-line data, J. Wiley, New York, 1959.
3. Doerffel, K., Statistik in der analytischen Chemie, VEB Deutsch. Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1966.

▲ ▲ ▲

brevet

MASCĂ COSMETICĂ
BREVET R.S.R. Nr. 63054

Obiectul invenției îl constituie o mască cosmetică utilizată pentru ten normal, gras și uscat.

Masca cosmetică este constituită din 0,5—1% carboxivinilpolimer, 45—78% apă distilată, 0,5—1% trietanolamină, 15—30% lichid amniotic, 0,2—0,3% agent de parfumare, 0,1—0,2% conservant, 0—5% lanolină etoxilată și 0—15% alcool etilic.

Produsele cosmetice obținute conform invenției prezintă avantajul că sînt compatibile cu epiderma și au acțiune hidratantă și biostimulatoare asupra regenerării celulare.

Dosar nr.: 80 620; 80 625; 80 613
Data înregistrării: 27.11.1974
Data publicării: 30.01.1978
Int. Cl.[2]: A 61 K 7/02

Titular: Întreprinderea de produse cosmetice „Miraj", București

OCTAVIAN RADOVICI
BELARISA POPESCU

Efectul ionilor de Br asupra comportării anodice a Sn în mediu alcalin. II*

D.C. 541.135.2:546.811:541.135.62

The polarization curves of tin in NaOH 0.1 N, in the presence of 0.1 N, 0.01 N and 0.001 N of Br^- ions have been studied in potentiostatic conditions. The effect of Br ions in the active and passive fields as well as in the transition field from active to passive of anodic passivation curves has been followed. The covering degree with adsorbed ions has been estimated and its variation with the concentration of Br^- ons and temperature variation has been followed.

În vederea studierii influenţei ionilor de halogen asupra comportării anodice a Sn se urmăresc curbele de polarizare anodică, obţinute în condiţii potenţiostatice, ale Sn în NaOH 0,1 N, cu şi fără ioni de Br. Se evaluează gradul de acoperire, conform relaţiilor lui Conway şi Gilory [1], a suprafeţei metalului cu ioni de OH în soluţii ce conţin diferite concentraţii de ioni de Br, plecînd de la ideea lui Kolotîrkin [2], că ionii de Br înlocuiesc o parte din ionii de OH adsorbiţi, favorizînd procesul anodic de dizolvare a metalului.

Metoda experimentală

S-a lucrat cu un electrod de Sn pur, cu suprafaţa de expunere de 1 cm^2.

Soluţiile de lucru au fost: NaOH şi NaBr de diferite concentraţii.

Temperatura de lucru a fost de 25, 40 şi 60°C.

S-au aplicat două trepte de potenţial, una de 50 mV/15 min şi una de 1 mV/15 min, cu ajutorul unui potenţiostat Tacussell. S-a lucrat în condiţii experimentale similare cu cele prezentate în lucrarea [3].

Rezultate şi discuţii

Curbele de polarizare anodică, obţinute în condiţii potenţiostatice, pentru Sn în NaOH 0,1 N, în prezenţa ionilor de Br în concentraţii diferite şi la temperaturi de 25, 40 şi 60°C, au forma caracteristică fenomenului de pasivare (fig. 1—6).

Prezenţa ionilor de Br deplasează curbele de polarizare anodică în NaOH 0,1 N spre valori mai pozitive de potenţial.

Se vor analiza cele trei domenii caracteristice ale curbelor de polarizare anodică: activ, pasiv şi de tranziţie din starea activă în starea pasivă.

Domeniul activ

Intervalul de potenţiale pentru care se respectă dependenţa logaritmică între potenţial şi curent, dată de Tafel:

$$\eta = a + b \log i$$

unde:

b este $RT/\alpha zF$
a — constantă;
α — coeficient de transfer;
η — supratensiune;
i — curent;

arată starea activă a metalului, stare în care Sn se dizolvă în soluţie.

Dependenţa Tafel între supratensiune şi curent se respectă în medii cu şi fără ioni de Br.

Mărimea pantei este influenţată de prezenţa ionilor de Br, aşa cum reiese din tabelul 1.

Tabelul 1

NaOH + NaBr, N	0,1 + 0	0,1 + 0,1	0,1 + 0,01	0,1 + 0,001
b, V	0,75	0,62	0,74	1

În prezenţa ionilor de Br, domeniul activ este mărit.

În absenţa ionilor de Br, potenţialul critic (E_{crit}) are o valoare apropiată de valoarea potenţialului de echilibru din relaţia lui Nernst (E_{calc}) pentru echilibrul de formare a $Sn(OH)_2$.

Tabelul 2

NaOH + NaBr, N	Potenţial, V	Valori obţinute la temperatura, °C		
		25	40	60
0,1+0	E_{crit}	−0,692	−0,7373	−0,7353
0,1+0	E_{calc}	−0,695	−0,700	−0,700
0,1+0,1	E_{crit}	−0,600	−0,400	−0,200
0,1+0,01	E_{crit}	−0,600	−0,400	−0,200
0,1+0,001	E_{crit}	−0,600	−0,400	−0,200

* Nota I a apărut în Rev. Chim. 29, nr. 4, 1978, p. 312

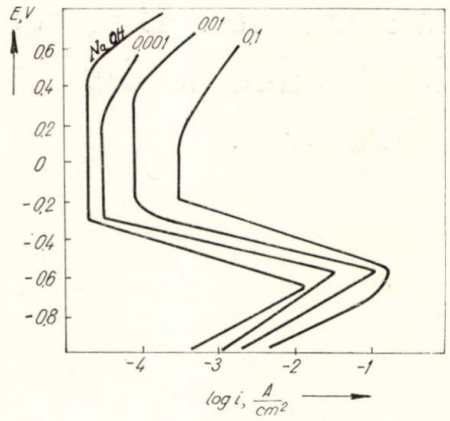


Fig. 1. Curbele de polarizare anodică a Sn în NaOH 0,1N + NaBr. V = 50 mV/15 min la 25°C.

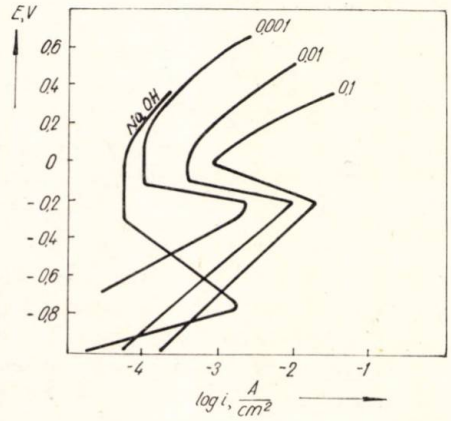


Fig. 2. Curbele de polarizare anodică a Sn în NaOH 0,1 N + NaBr. V = 50 mV/15 min la 40°C.

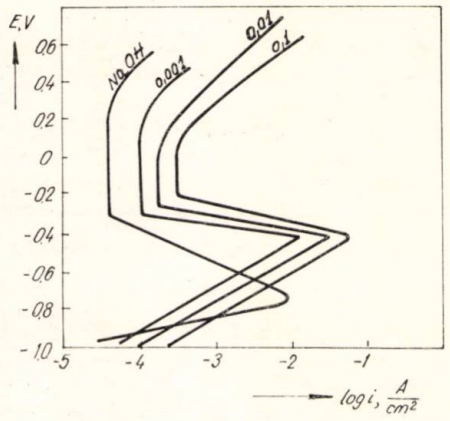


Fig. 3. Curbele de polarizare anodică a Sn în NaOH 0,1 N + NaBr. V = 50 mV/15 min la 60°C.

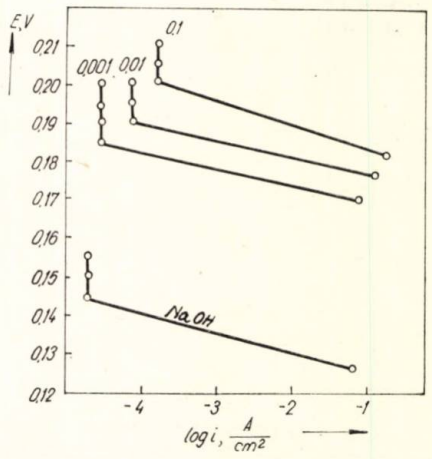


Fig. 4. Curbele de polarizare anodică a Sn în NaOH 0,1 N + NaBr. V = 1 mV/15 min la 25°C.

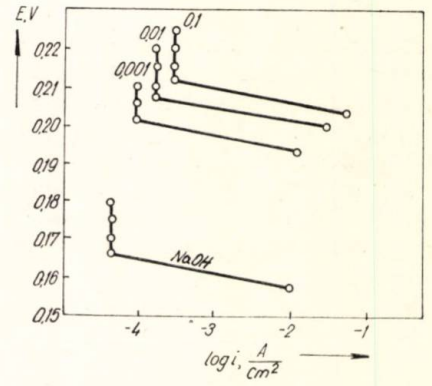


Fig. 5. Curbele de polarizare anodică a Sn în NaOH 0,1 N + NaBr. V = 1 mV/15 min la 40°C.

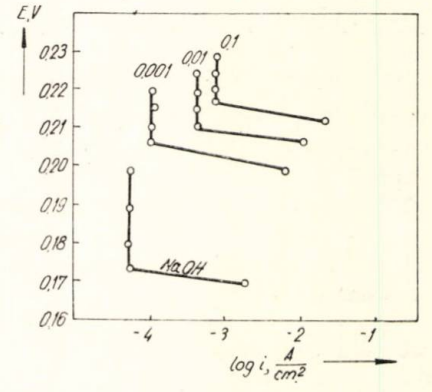


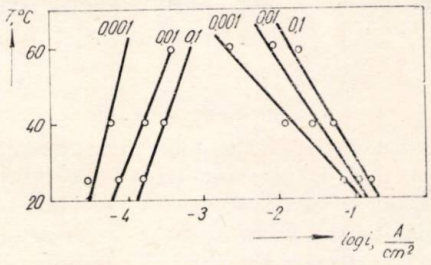
Fig. 6. Curbele de polarizare anodică ale Sn în NaOH 0,1 N + NaBr. V = 1 mV/15 min la 60°C.

Nu se observă o variație a potențialului critic cu concentrația ionilor de Br la aceeași temperatură. Aceasta deoarece, indiferent de cantitatea de ioni de Br prezenți în soluție, în stratul dublu electric se adsoarbe o cantitate fixă de ioni de Br.

Din variația cu temperatura a curentului maxim de dizolvare anodică (fig. 7), conform relației lui Arrhenius, s-au calculat energiile de activare a procesului de dizolvare anodică.

$$i = A \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right)$$

$$\Delta G = 2 \times 2{,}303 \frac{\log i_2 - \log i_1}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}$$



pasivare | dizolvare

Fig. 7. Variaţia curentului maxim de dizolvare anodică şi a curentului de pasivare cu temperatura în prezenţă de NaBr.

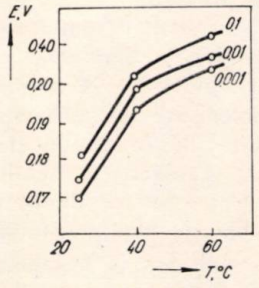


Fig. 8. Variaţia potenţialului Flade cu temperatura în NaOH 0,1 N + NaBr 0,1 N.

S-au comparat aceste valori, cu valorile energiei de activare din legea lui Tafel în scopul de a pune în evidenţă influenţa ionilor de Br în atingerea stării critice.

Tabelul 3

NaOH + NaBr, N	0,1 + 0	0,1 + 0,001	0,1 + 0,01	0,1 + 0,1
G activare (grafic) cal (Arrhenius)	17517,31	23030	17272,5	14393
G activare = 0,24 cal (Tafel)	17370	23160	17138,4	14359,75

Ionii de Br, care au un efect de activare, favorizînd deci procesul dizolvării anodice micşorează valoarea energiei de activare cu atît mai mult, cu cît concentraţia lor este mai mare.

Prin urmare, ionii de Br întîrzie atingerea stării critice şi apoi a celei pasive.

Domeniul pasiv

Curbele de polarizare anodică (fig. 1—6) arată intervalul de potenţiale în care curentul rămîne relativ constant la valoarea sa minimă, şi pe metal se stabileşte starea pasivă.

În absenţa ionilor de Br, domeniul pasiv se întinde pe un domeniu de 0,8 V, iar în prezenţa ionilor de Br 0,1; 0,01 şi 0,001 N se întinde, respectiv pe 0,4; 0,3; 0,2 V la 25°C.

Potenţialul Flade E_{Fl} este deplasat spre valori mai pozitive odată cu creşterea concentraţiei ionilor de Br, pentru fiecare temperatură şi cu creşterea temperaturii pentru aceeaşi concentraţie (fig. 8).

Din variaţia curentului de pasivare i_p cu temperatura pentru fiecare concentraţie (fig. 7) s-a evaluat energia de activare pentru procesul dizolvării filmului pasiv (tabelul 4).

Tabelul 4

NaOH + NaBr, N	Energia de activare a procesului de formare a peliculei pasive, cal.
0,1+0,1	17272
0,1+0,01	12952
0,1+0,001	11515

Starea pasivă se atinge atunci cînd centrii activi de dizolvare sînt blocaţi de adsorbţia ionilor de OH.

Ionii de Br tind să se adsoarbă în locul ionilor de OH. Cu cît concentraţia ionilor de Br va fi mai mare, numărul ionilor de OH, înlocuiţi de adsorbţia ionilor de Br va fi mai mare, şi deci numărul centrilor activi disponibili dizolvării metalului va fi mai mare.

De aceea, în tabelul 4, cu cît concentraţia ionilor de Br este mai mare, energia de activare necesară formării filmului pasiv este mai mare.

Domeniul de tranziţie

Între zona activă şi pasivă a curbei de polarizare anodică se găseşte un mic interval de potenţiale, în care, datorită adsorbţiei ionilor de OH, are loc micşorarea vitezei de dizolvare anodică şi începerea formării filmului pasivant. Prezenţa ionilor de Br întîrzie şi micşorează efectul pasivant al ionilor de OH.

Viteza procesului care are loc în acest interval de potenţial ascultă de o ecuaţie de tip Arrhenius, adaptată la reacţia electrochimică de Conway şi Gilory [1] dată în [3].

Introducînd mărimile constantelor din lucrările [4] şi [5] pentru procesul studiat, se obţin relaţiile:

$$25°C \log (1 - \theta) = \log i_{tr} + 149\,\varphi_{tr} - \log 386000\, C_{NaBr} - 24{,}693$$

$$40°C \log (1 - \theta) = \log i_{tr} + 134\varphi_{tr} - \log 386000\, C_{NaBr} - 24{,}406$$

$$60°C \log (1 - \theta) = \log i_{tr} + 127{,}396\varphi_{tr} - \log 386000\, C_{NaBr} - 23{,}843$$

În aceste relaţii, introducînd o valoare de potenţial din zona de tranziţie φ_{tr} şi curentul corespunzător i_{tr}, se obţine una dintre valorile gradului de acoperire din zona de tranziţie activ-pasiv obţinută cu treapta de potenţial de 1 mV/15 min.

Pentru comparare, se urmăreşte gradul de acoperire, pentru aceeaşi valoare de potenţial.

Pentru 25°C datele obţinute cu ajutorul relaţiilor de mai sus sînt date în tabelul 5.

Tabelul 5

NaOH + NaBr, N	$\log \frac{i}{A/cm^2}$ tr	φ tr, V	Θ
0,1+0,1	−0,90	+0,182	0,073
0,1+0,01	−2,3	+0,182	0,132
0,1+0,001	−3,8	+0,182	0,702

Tabelul 6

Temperatura, °C	NaOH + NaBr, N	log i_p, A/cm²	E_{Fl} V
25	0,1+0	−4,69	+0,155
	0,1+0,1	−3,75	+0,2
	0,1+0,01	−4,10	+0,190
	0,1+0,001	−4,5	+0,186
40	0,1+0	−4,347	0,166
	0,1+0,1	−3,5	0,212
	0,1+0,01	−3,75	0,207
	0,1+0,001	−4	0,201
60	0,1+0	−4,25	0,173
	0,1+0,1	−3,15	0,217
	0,1+0,01	−3,40	0,210
	0,1+0,001	−4	0,207

Rezultă că cu cît concentrația ionilor de Br este mai mare, pentru același potențial al zonei de tranziție, cu atît gradul de acoperire cu OH^- a suprafeței este mai mic.

Curbele de polarizare anodică pentru 40 și 60°C la diferite concentrații sînt deplasate una față de alta, astfel încît nu s-a putut realege un potențial comun din zona de tranziție. Efectul de activare a ionilor de Br se manifestă și la temperaturile de 40 și 60°C, așa cum se poate observa din (E_{Fl}) tabelul 6, în care sînt trecute valorile potențialului Flade (E_{Fl}) și ale curenților de pasivare pentru un grad de acoperire $\theta = 1$.

Este evident că cu cît concentrația ionilor de Br este mai mare, pentru a trece metalul, Sn, în stare pasivă este necesar un potențial mai pozitiv.

Același efect de activare îl are și creșterea temperaturii. Tot din tabelul 6 se observă, că pentru aceeași concentrație, creșterea temperaturii impune aplicarea unui potențial mai pozitiv pentru pasivarea metalului.

Concluzii

Din analiza curbelor de polarizare anodică a Sn în NaOH 0,1 N, în prezența unor concentrații diferite de ioni de Br, la 25, 40 și 60°C, rezultă:

1. În zona activă, în prezența și în absența ionilor de Br, are loc dizolvarea metalului conform legii lui Tafel [6].

2. Odată cu atingerea potențialului critic de dizolvare anodică, are loc adsorbția ionilor de OH, care duce la abaterea procesului de dizolvare de la legea lui Tafel, avînd ca rezultat final formarea unui film protector de $Sn(OH)_2$ și $Sn(OH)_4$.

În soluțiile de NaOH 0,1 N cu ioni de Br aceste procese sînt împiedicate de adsorbția simultană a ionilor de Br. Ionii de Br au un efect de activare, mărind viteza de dizolvare a metalului.

Cu cît concentrația ionilor de Br este mai mare, efectul de activare este mai pronunțat.

3. Filmul pasivant are o stabilitate cu atît mai mică, cu cît concentrația ionilor de Br este mai mare.

4. Creșterea temperaturii are un efect de activare, care se adună cu cel al ionilor de Br, necesitînd aplicarea unor potențiale mai pozitive pentru trecerea metalului în stare pasivă.

Bibliografie

1. Gilory, D. și Conway, V. E., J. Phys. Chem., **169**, 1965, p. 4.
2. Kolotîrkin, X. A., Electrochim. Acta. 7, 1964, p. 883.
3. Radovici, O. și Popescu B., Rev. Chim., **29**, nr. 4, 1978, p. 312
4. J.O'M. Bockris și Andersen T. N., Electrochim. Acta., 9, nr. 4, 1964, p. 377.
5. Mc. Cafferty, E. și Hackerman, N., J. Electrochem. Soc. 119, 1972, p. 8.

* * *

brevet

PROCEDEU RAPID DE PURIFICARE A XILINEI BAZĂ BRUTĂ.

BREVET R.S.R. Nr. 65411

Invenția se referă la un procedeu rapid de purificare a xilinei bază brută, în vederea obținerii xilinei bază de înaltă puritate, conform cerințelor mondiale.

Procedeul constă în dizolvarea xilinei bază brută într-un solvent anhidru adecvat, urmată de purificarea soluției prin filtrare. Această operație se efectuează pe bentonită sau diatomită sub formă de pulbere, granule sau pastile, activate termic de la 150°C. pînă la 700°C. Operația de purificare se repetă de 2. . .4 ori, cu sau fără recristalizări. Solventul utilizat poate fi recuperat prin procedee cunoscute și refolosit. De asemenea aluminosilicații pot fi refolosiți prin reactivare.

Avantajele procedeului sînt următoarele:

— se elimină folosirea benzenului, HCl, NH_3, alcoolului, cărbunelui activ etc., precum și multiple operații și faze;

— materialul folosit bentonita sau diatomita nu interferează cu xilina;

— randamentul în xilină bază pură este mărit;

— posibilitatea recuperării și refolosirii materialului de filtrare și a solventului;

— evitarea poluării și a unei atmosfere toxice în spațiile industriale.

Dosar nr.: 87 023 Int. Cl.²: C 07 C 87/50

Data înregistrării: 20.07.1976

Data publicării: 26.11.1977

Titular: Întreprinderea de medicamente și coloranți, „Sintofarm", București.

MIHAI V. POPA

Influența unor tipuri de inhibitori pentru reducerea coroziunii fisurante sub tensiune

D.C.620.196.2:620.197.3

The influence of some types of organic inhibitors as concerns the reduction of the susceptibility to stress corosion cracking of some stainless steels and low-alloy carbon steels with high mechanical resistance in hydrochloric acid medium has been studied. The efficiency of these types of inhibitors as a function of ambient temperature has also been followed.

Inhibitorii de coroziune pot fi folosiți pentru reducerea susceptibilității la coroziune fisurantă sub tensiune. Astfel, studiile efectuate în literatura de specialitate (1—6) asupra unor oțeluri de mare rezistență mecanică supuse coroziunii fisurante sub tensiune, au evidențiat faptul că prezența în mediul coroziv a unor inhibitori ai reacției de coroziune, duce la o creștere a timpului de fracturare al oțelurilor studiate.

În acest scop în lucrare s-a studiat influența următoarelor tipuri de inhibitori, asupra reducerii susceptibilității la coroziune fisurantă sub tensiune a unor oțeluri de mare rezistență mecanică, în mediu de acid clorhidric:

— amine alifatice: ACOR-42 — inhibitor constituit din substanțe cationice cu lanț hidrocarbonat naftenic, conținînd C_{14}—C_{18} și două grupări cu azot (inhibitorul este sintetizat de Institutul de cercetări proiectări petrol gaze — Cîmpina);
— amine aromatice: anilină;
— imine: hexametilenimină;
— cetone: uree;
— compuși cu sulf: tiouree.

Partea experimentală

Pentru experimentări s-au folosit oțeluri inoxidabile de mare rezistență mecanică tip: W.1.4841, W.1.4021, W.1.4541, W.1.4571, W.1.4301, W.1.4306 și oțelul carbon slab aliat de mare rezistență mecanică tip C-75 (API 5AC/1973). Compoziția chimică, structura și rezistența mecanică a acestor oțeluri este redată în tabelul 1.

Determinările s-au efectuat la valori de tensiune mecanică de 25,05 kgf/mm² pe probe metalice a căror dimensiune și formă este redată în figura 1.

Anterior fiecărei determinări, probele metalice au fost șlefuite cu hîrtie metalografică pînă la granulația de 800, pînă cînd examinarea microscopică a suprafeței metalice a arătat absența oricăror defecte mecanice și striațiuni. Probele metalice astfel prelucrate, au fost degresate timp de 5 min în benzen la fierbere, pentru îndepărtarea urmelor de grăsimi și praf abraziv, după care au fost spălate cu acetonă.

Tensionarea probelor s-a efectuat la sarcină constantă, sub o tensiune unidirecțională, cu ajutorul

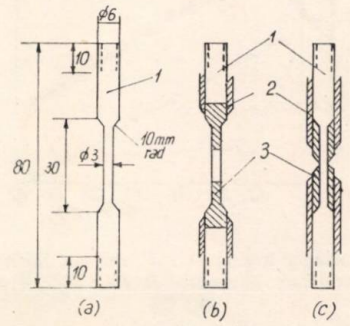


Fig. 1. Forma și dimensiunea epruvetelor de oțel.

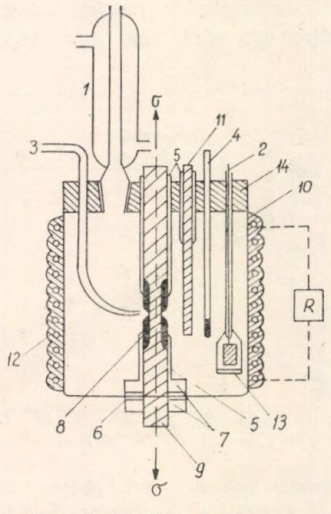


Fig. 2. Celula de lucru:
1 — coloană de răcire; *2* — contraelectrod; *3* — capilar Luggin; *4* — termometru de control; *5* — protecție de teflon; *6* — garnituri; *7* — piuliță de strîngere; *8* — protecție epoxi; *9* — proba de oțel.

Tabelul 1

COMPOZIȚIA CHIMICĂ, STRUCTURA ȘI REZISTENȚA MECANICĂ A OȚELURILOR STUDIATE

Tip de oțel	Compoziția chimică, %										Structură	Rezistența la rupere (σ_r), kgf/mm²
	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	V	Ti		
C-75	0,37	1,48	0,29	0,014	0,016	0,14	—	0,07	urme	—	troostită	75,00
4541	0,09	1,25	0,50	0,031	0,015	17,24	10,45	—	—	0,59	austenită	60,90
4571	0,045	1,86	0,62	0,040	0,024	17,30	10,65	2,15	—	0,25	austenită	56,50
4301	0,040	1,06	0,74	0,025	0,007	17,38	9,69	—	—	—	austenită	61,00
4306	0,046	0,92	0,63	0,027	0,009	17,35	9,31	—	—	—	austenită	62,40
4841	0,10	0,64	1,94	0,017	0,004	25,23	19,76	—	—	—	austeno-feritic	61,70
4021	0,25	0,42	0,23	0,018	0,014	14,50	—	—	—	—	martensitic	66,00

aparatelor de tensionare tip Unisteel-Distington. Aceste aparate sînt prevăzute cu un sistem propriu de încălzire, un sistem optic și acustic de semnalizare a detensionării sau al fracturării probelor metalice.

Încercările de coroziune fisurantă sub tensiune s-au efectuat într-o celulă de sticlă cu încălzire electrică exterioară, prezentată în figura 2.

Mediul coroziv folosit în determinări a fost HCl 28% atît în prezența, cît și în absența inhibitorilor amintiți. Pentru a se face o comparație între eficiența diverșilor inhibitori încercați, aceștia au fost folosiți în concentrație de 0,5%.

Soluțiile de electrolit au fost preparate cu reactivi p.a. și cu apă dublu distilată, efectuîndu-se încercări în mediul aerat la temperaturile de 25, 50, 60, 75 și 90° ± 1°C.

Rezultate experimentale și discuții

Pentru caracterizarea rezistenței la fracturare a oțelurilor studiate în mediile corozive menționate, s-a folosit metoda convențională de determinare a timpului de fracturare a probelor supuse la o alungire sub o tensiune mecanică unidirecțională de 25,05 kgf/mm². Deoarece pentru fiecare valoare înscrisă în graficele și tabelele ce vor fi prezentate în continuare, asupra timpului de fracturare (t_f), au fost făcute mai mult de două determinări, pentru fiecare din temperaturile menționate mai sus, s-a calculat valoarea medie a timpului de fracturare ($\bar{t}_f$) exprimat în ore, conform relației:

$$\bar{t}_f = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^{N} t_f(j)$$

în care N este numărul determinărilor asupra lui t_f la o anumită valoare a parametrului — temperatură — studiat, iar $t_f^{(j)}$ — valoarea lui t_f determinată în măsurătoarea j ($j = 1, 2, 3 \ldots N$).

Totodată s-a calculat abaterea standard a timpului de fracturare măsurat experimental (Δt_f), utilizînd relația de definiție:

$$\Delta t_f = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^{N} (t_f^{(j)} - \bar{t}_f)^2}{N(N-1)}}$$

În acest fel, fiecare set de măsurători asupra lui t_f va duce, pentru o valoare a parametrului — temperatură — studiat, la înscrierea atît a valorilor $\bar{t}_f$, în tabelele ce vor fi prezentate, cît și a valorilor abaterii standard Δt_f.

Rezultatele experimentale, obținute în astfel de încercări, pentru valorile lui t_f sînt redate în tabelele 2 și 3, în mediul de HCl 28% în absența și respectiv în prezența inhibitorilor, pentru diversele temperaturi studiate.

Variația log t_f — $1/T$, obținută pentru diferitele oțeluri studiate în mediul de HCl 28% cu sau fără inhibitor, este liniară și este redată în figurile 3 și 4.

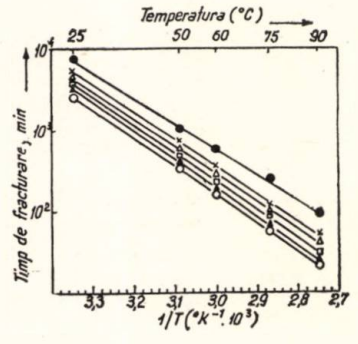


Fig. 3. Variația log t_f — $1/T$ pentru oțel C-75 în HCl 28% în absența și în prezența inhibitorilor studiați, în concentrație de 0,5%:
Oțel C 75 — σ = 25,05 kgf/mm².
o HCl 28%; ● — HCl 28% + ACOR — 42 (0,5%); × — HCl 28%. + hexametilenimină (0,5%); Δ — HCl 28% + anilină (0,5%) □ — HCl 28% + tiouree (0,5%; ▲ — HCl 28% + uree (0,5%).

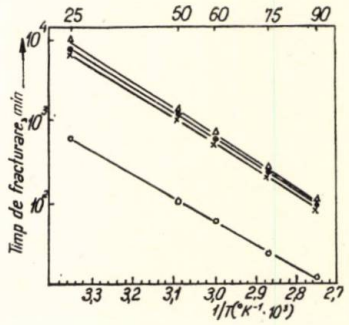


Fig. 4. Variația log t_f — $1/T$ pentru diferitele tipuri de oțeluri studiate, în mediul de HCl 28% + ACOR-42. (0,5%):
HCl 28% + ACOR-42 (0,5%) σ = 25,05 kgf/mm²
o — oțel 4021; × — oțel 4541; ● — oțel C 75; Δ — oțel 4841.

Tabelul 2

VALORILE t_f (h) OBȚINUTE ÎN MEDIUL DE HCl 28% LA DIVERSE TEMPERATURI PE OȚELURILE TENSIONATE LA 25,05 kgf/mm²

Timp de fracturare, (h), HCl 28%, ε = 25,05 kgf/mm²

Temperatura, °C	25			50			60			75			90		
Tip oțel	$\bar{t}_f$	nr. det.	Δt_f	$\bar{t}_f$	nr. det.	Δt_f	$\bar{t}_f$	nr. det.	Δt_f	$\bar{t}_f$	nr. det.	Δt_f	$\bar{t}_f$	nr. det.	Δt_f
C-75	45,00	3	1,40	5,85	3	0,25	2,80	3	0,02	1,0	2	0,01	0,36	3	0,01
4541	38,35	3	1,03	5,00	3	0,08	2,50	3	0,01	1,0	2	0,01	0,35	2	0,01
4571	48,40	3	0,76	6,50	3	0,04	3,50	3	0,01	1,35	3	0,04	0,44	3	0,01
4301	65,10	3	0,82	8,35	3	0,03	4,30	3	0,01	1,50	3	0,06	0,55	2	0,04
4306	25,50	3	0,62	3,50	2	0,10	2,15	2	0,08	0,80	2	0,01	0,30	2	0,01
4841	85,50	2	4,00	11,50	3	0,39	5,50	2	0,02	2,10	2	0,02	0,70	2	0,01
4021	2,80	3	0,16	0,50	2	0,03	0,25	2	0,02	0,10	2	0,01	0,05	2	0,01

Tabelul 3

VALORILE t_f (h) OBȚINUTE ÎN MEDIUL HCl 28% + INHIBITOR (0,5%) PE OȚELURILE ÎNCERCATE, LA DIVERSE TEMPERATURI ȘI LA TENSIONARE DE 25,05 kgf/mm²

Temperatura, °C		25			50			60			75			90		
Tip de inhibitor	Tip oțel	$\bar{t}_f$	nr. det.	Δt_f	$\bar{t}_f$	nr. det.	Δt_f	$\bar{t}_f$	nr. det.	Δt_f	$\bar{t}_f$	nr. det.	Δt_f	$\bar{t}_f$	nr. det.	Δt_f
ACOR-42	4841	169,5	2	9,69	23,2	3	0,76	11,5	2	0,36	4,45	3	0,02	1,65	2	0,01
	4021	10,4	3	0,25	1,9	2	0,07	1,0	2	0,05	0,40	2	0,02	0,20	2	0,01
	4541	119,0	2	5,11	18,0	2	0,21	9,5	3	0,09	3,80	3	0,05	1,50	2	0,03
	4571	140,0	2	6,47	20,0	2	0,23	10,8	3	0,10	4,20	2	0,04	1,58	3	0,02
	4301	157,0	2	8,72	21,05	3	0,52	11,0	3	0,03	4,35	3	0,09	1,62	3	0,01
	4306	67,4	2	2,04	12,5	3	0,11	7,85	3	0,06	3,20	2	0,03	1,35	2	0,01
	C-75	128,0	3	5,63	18,8	3	0,25	9,8	3	0,15	4,00	4	0,06	1,55	2	0,03
Hexametilen-imină	4841	136,8	2	5,01	18,7	3	0,85	9,0	3	0,16	3,45	2	0,02	1,20	3	0,04
	4021	8,0	3	0,13	1,5	3	0,07	0,8	2	0,05	0,32	3	0,05	0,18	3	0,03
	4541	69,05	2	1,54	9,1	3	0,09	4,75	3	0,01	1,95	2	0,01	0,70	2	0,02
	4571	93,0	2	2,23	12,7	3	0,51	6,9	3	0,09	2,70	2	0,01	0,90	2	0,03
	4301	113,5	3	4,14	15,0	3	0,29	7,85	3	0,13	2,90	3	0,01	1,10	2	0,01
	4306	44,8	2	1,89	7,5	3	0,11	4,60	3	0,07	1,72	3	0,08	0,65	2	0,01
	C-75	91,3	2	2,52	12,2	3	0,12	6,00	3	0,01	2,00	2	0,02	0,80	2	0,01
Anilină	4841	108,5	2	3,26	14,95	3	0,46	7,70	3	0,10	3,00	2	0,01	1,10	2	0,02
	4021	6,15	3	0,07	1,3	2	0,03	0,65	2	0,02	0,30	2	0,01	0,15	2	0,01
	4541	51,0	3	1,20	7,0	3	0,08	3,5	3	0,04	1,30	2	0,02	0,55	2	0,01
	4571	80,5	2	3,93	11,0	3	0,27	5,9	3	0,10	2,30	2	0,04	0,80	2	0,02
	4301	99,5	2	3,58	14,0	3	0,17	7,35	3	0,06	2,60	2	0,04	0,95	2	0,02
	4306	36,3	2	1,13	5,15	3	0,06	3,20	2	0,03	1,20	2	0,02	0,50	2	0,02
	C-75	74,25	2	3,54	9,70	3	0,20	4,65	3	0,05	1,71	3	0,02	0,65	2	0,01
Tiouree	4841	104,9	2	5,28	13,8	3	0,31	6,5	3	0,09	2,42	3	0,01	0,80	2	0,01
	4021	6,0	3	0,08	1,05	2	0,02	0,5	2	0,02	0,20	2	0,04	0,10	2	0,01
	4541	47,3	3	1,12	6,1	3	0,06	3,0	3	0,03	1,20	3	0,01	0,42	3	0,01
	4571	71,65	2	2,54	9,5	3	0,15	4,85	3	0,06	1,85	2	0,03	0,60	2	0,02
	4301	95,2	2	2,30	12,1	3	0,10	6,05	2	0,04	2,10	2	0,02	0,75	2	0,01
	4306	35,7	3	0,74	4,85	3	0,05	2,9	3	0,02	1,08	3	0,01	0,40	2	0,02
	C-75	65,0	2	2,11	8,35	2	0,09	4,0	2	0,05	1,40	3	0,03	0,50	3	0,02
Uree	4841	98,3	2	2,90	12,65	3	0,13	6,0	3	0,02	2,25	3	0,01	0,75	2	0,01
	4021	5,55	3	0,04	0,95	3	0,01	0,45	2	0,01	0,18	3	0,02	0,08	2	0,01
	4541	50,0	2	0,11	5,5	3	0,07	2,65	3	0,08	1,05	2	0,01	0,38	3	0,01
	4571	67,75	3	0,12	9,0	3	0,02	4,5	3	0,03	1,60	3	0,07	0,50	2	0,01
	4301	80,5	2	0,51	10,05	3	0,09	5,1	2	0,02	1,75	2	0,03	0,60	2	0,01
	4306	30,1	3	0,07	4,05	3	0,05	2,5	2	0,05	0,90	2	0,03	0,35	2	0,01
	C-75	55,0	3	0,12	6,9	3	0,02	3,15	2	0,02	1,10	2	0,01	0,40	2	0,01

În aceste figuri sînt date rezultatele experimentale pentru tipurile de oțel reprezentative din punctul de vedere al structurii și al compoziției, adică: oțel C-75 pentru oțel carbon slab aliat, oțel W.1.4541 pentru oțelurile inoxidabile austenitice, oțel W.1.4021 pentru oțelul inoxidabil martensitic și oțelul W.1.4841 pentru oțelul austenoferitic.

Tabelul 4

RAPORTUL t_f^i/t_f^o PENTRU OȚELURILE STUDIATE

	Oțel	Temperatura, °C						Temperatura, °C				
		25	50	60	75	90		25	50	60	75	90
ACOR-42 t_f^i / t_f^o	4841	1,98	2,01	2,09	2,12	2,35	Hexametilenimină t_f^i / t_f^o	1,60	1,62	1,63	1,64	1,71
	4021	3,71	3,80	4,00	4,00	4,00		2,85	3,00	3,20	3,20	3,60
	4541	3,10	3,60	3,80	3,80	4,28		1,80	1,82	1,90	1,95	2,00
	4571	2,89	3,07	3,08	3,11	3,59		1,92	1,95	1,97	2,00	2,04
	4301	2,41	2,52	2,55	2,90	2,94		1,74	1,79	1,82	1,93	2,00
	4306	2,64	3,57	3,65	4,00	4,50		1,75	2,14	2,14	2,15	2,16
	C-75	2,84	3,21	3,50	4,00	4,30		2,02	2,08	2,14	2,00	2,22
Anilină t_f^i / t_f^o	4841	1,27	1,30	1,40	1,42	1,57	Tiouree t_f^i / t_f^o	1,22	1,20	1,18	1,15	1,14
	4021	2,19	2,60	2,60	3,00	3,00		2,14	2,10	2,00	2,00	2,00
	4541	1,13	1,19	1,25	1,30	1,57		1,23	1,22	1,20	1,20	1,20
	4571	1,66	1,69	1,68	1,70	1,81		1,48	1,46	1,38	1,37	1,36
	4301	1,52	1,67	1,70	1,73	1,72		1,46	1,45	1,40	1,40	1,36
	4306	1,42	1,47	1,48	1,50	1,66		1,40	1,38	1,35	1,35	1,33
	C-75	1,65	1,65	1,66	1,71	1,80		1,44	1,42	1,42	1,40	1,38
Uree t_f^i / t_f^o	4841	1,15	1,10	1,09	1,07	1,07						
	4021	1,98	1,90	1,80	1,80	1,60						
	4541	1,30	1,10	1,06	1,05	1,08						
	4571	1,40	1,38	1,28	1,18	1,13						
	4301	1,23	1,20	1,18	1,16	1,09						
	4306	1,18	1,15	1,16	1,12	1,16						
	C-75	1,22	1,18	1,12	1,10	1,11						

Din compararea datelor experimentale redate în tabelele 2 și 3, pentru timpul de fracturare în absența inhibitorilor (t_f^0) și în prezența aceastora (t_f^i), s-a putut calcula eficiența inhibitorilor prin calcularea raportului t_f^i/t_f^0, conform tabelului 4.

După cum se vede din tabelul 4, eficiența inhibitorilor scade în sensul:

ACOR-42 > hexametilenimină > anilină > tiouree > uree.

De asemenea, se remarcă faptul că inhibitorii ACOR-42, hexametilenimina și anilina, au o eficiență mai mare cu creșterea temperaturii, în timp ce tioureea și ureea au o eficiență mai scăzută cu creșterea temperaturii.

Pentru fiecare tip de inhibitor în parte, se observă că, la toate temperaturile studiate, timpul de fracturare (conform tabelului 3) crește în sensul oțelurilor încercate:

4021 < 4306 < 4541 < C-75 < 4571 < 4301 < < 4841

sau în funcție de tipul de oțel:

oțel martensitic < oțel carbon slab aliat, oțel austenitic < oțel austenoferitic.

Dacă se redă același lucru în funcție de sensul crescător al eficienței inhibitorilor pe tip de oțel (conform tabelului 4):

oțel austenoferitic < oțel austenitic, oțel carbon slab aliat < oțel martensitic.

După cum se poate observa din datele experimentale prezentate în tabele, inhibitorul ACOR-42 are cea mai bună eficiență în mediul de HCl 28%. Încercările efectuate în soluții de acid clorhidric tratat cu acest inhibitor în concentrație de 0,3% cu și fără amestec cu hexametilentetraamină (1%), prezentate în cadrul altor lucrări [6, 7] pe oțeluri carbon slab aliate, au indicat că eficiența inhibitorului ACOR-42 crește în prezența amestecului sinergetic ACOR-42 + hexametilentetraamină.

Concluzii

Rezultatele experimentale privind eficiența unor inhibitori asupra combaterii coroziunii fisurante sub tensiune a unor oțeluri de mare rezistență mecanică au indicat că:

— eficiența inhibitorilor scade în sensul:
ACOR-42 > hexametilenimină > anilină > tiouree > uree.

— inhibitorii ACOR-42, hexametilenimină și anilină care au o eficiență mai mare cu creșterea temperaturii sînt recomandabili pentru folosirea lor în combaterea coroziunii fisurante sub tensiune a oțelurilor studiate la temperaturi mai ridicate, în timp ce ureea și tioureea pot fi folosite la temperaturi apropiate de temperatura normală.

— inhibitorul ACOR-42 are o eficacitate mai mare în amestecul sinergetic cu hexametilentetraamină, eficacitate ce crește cu temperatura.

Bibliografie

1. Podobaiev, N. I., J. Prikl. Himii **36**, nr. 2, 1963, p. 362.
2. Keeney, B. R., Lasater, R. M. și Knox, J. A., Materials protection **7**, nr. 4, 1963, p. 23.
3. Mc. Dougall, L. A., Materials protection **8**, nr. 8, 1969, p. 31.
4. Mazille, H. și Uhlig, H. H., Corrosion **28**, nr. 11, 1972, p. 427.
5. Martin, R. L., Materials performance **13**, nr. 7, 1974, p. 19.
6. Radovici, O. și Popa, M. V., Rev. Chim. **27**, nr. 1, 1976, p. 49.
7. Popa, M. V., Rev. Chim. **27**, nr. 6, 1976, p. 514.

VALERIA RUS
ALEXANDRU CRĂINICEANU

Determinarea prin analiză gaz-cromatografică a unor insecticide organoclorurate și organofosforice

D.C. 543.544.25 : 632.951

The gas-chromatographic conditions for determining the traces of organochlorinated and organophosphoric insecticides in different extracts are presented. The use of a column filled with three stationary phases (QF-1 + OV-11 + XE-60) successfully solves the separation of a mixture of 14 organochlorinated insecticides. Six organophosphoric insecticides can be completely separated on the column filled with a mixture of two stationary phases (QF-1 + DC-200). The use of specific detectors allows to reveal very small quantities of compounds (even below 10^{-12} g). The utilization of a flow divider (1:1) allowed to obtain an increased number of informations concerning an unknown mixture of insecticides due to the possibility of parallelly using two specific detectors or two columns and two specific detectors.

Substanțele chimice folosite în combaterea dăunătorilor agricoli prezintă dezavantajul că lasă reziduuri atît pe produsele agricole, cît și în mediul înconjurător. Controlul riguros al reziduurilor este impus de normele FAO/OMS și de reglementările guvernamentale ale diferitelor state privind concentrațiile maxime admise pe astfel de produse.

Metoda gaz-cromatografică se aplică pe scară largă pentru analiza reziduurilor, prezentînd caracteristici, ca: sensibilitate, specificitate, selectivitate și rapiditate deosebită. Aceste caracteristici se datoresc și posibilității de a se utiliza detectorii specifici, și anume: captură de electroni, termoionic, flam-fotometric. Totuși, determinarea prin analiza gaz-cromatografică a reziduurilor de insecticide prezintă numeroase dificultăți. Astfel, la determinarea insecticidelor organoclorurate se pune problema separării hexaclorbenzenului de izomerii α, β, γ, δ ai hexaclorciclohexanului și a izomerilor DDT-ului de produșii săi de metabolizare. Pentru rezolvarea acestor probleme se folosesc din ce în ce mai mult coloane cu amestec de două [1—6] sau mai multe faze staționare [7, 8]. Detecția insecticidelor organofosforice pe detector termoionic și flam-fotometric nu impune o purificare riguroasă a extractelor, iar pentru separare se preferă coloane cu faze staționare foarte stabile termic [9, 10], care permit purjarea coloanei la temperaturi ridicate, în scopul îndepărtării impurităților depuse în timpul analizei.

În această lucrare se prezintă condițiile metodei de analiză gaz-cromatografică pentru separarea și determinarea a 14 insecticide organoclorurate și a 6 insecticide organofosforice. De asemenea, se prezintă un mod de lucru care permite folosirea a două coloane și a doi detectori specifici în paralel.

Partea experimentală

a. *Condițiile de lucru*

Lucrările s-au efectuat pe un gaz-cromatograf Carlo Erba 2300 prevăzut cu detector cu captură de electroni și detector termoionic. S-au folosit coloane de sticlă (l = 1,8 m; $d \cdot i$ = 2 mm) umplute cu amestecuri de faze staționare siliconice depuse pe suport dezactivat. În tabelul 1 se prezintă condițiile de lucru (A) folosite la determinarea prin analiza gaz-cromatografică a insecticidelor organoclorurate și (B) a insecticidelor organofosforice.

Prepararea umpluturilor mixte s-a făcut prin preamestecarea soluțiilor de faze staționare în solvenți adecvați înaintea depunerii pe suport, aceasta realizîndu-se prin metoda uzuală. Înainte de folosire, coloanele au fost condiționate 48 de ore la 230°C, în curent de azot. Utilizarea unui sistem de divizare a debitului (1 : 1), montat la ieșirea sau la intrarea în coloana cromatografică, permite obținerea unui număr sporit de informații privind natura compușilor de analizat prin folosirea în paralel a doi detectori specifici sau a două coloane și doi detectori specifici.

Soluția-standard de insecticide organoclorurate (în hexan) conține: hexaclorbenzen, α-HCH, γ-HCH, β-HCH, δ-HCH, heptaclor, heptaclor-epoxid, aldrin, dieldrin, *pp'*-DDT, *pp'*-DDD, *pp'*-DDE, *op'*-DDT, *op'*-DDD (100 pg/μl din fiecare).

Soluția-standard de insecticide organofosforice (în hexan) conține: dipterex, ronel, metilparation, paration, malation, etion (400 pg/μl din fiecare).

b. *Pregătirea probelor în vederea analizei gaz-cromatografice*

Condițiile *A* și *B* stabilite pentru separarea compușilor din soluțiile-standard de insecticide s-au folosit la determinarea insecticidelor organoclorurate din sol, făină de porumb, nutreț combinat și a insecticidelor organofosforice din sînge. Determinarea reziduurilor din aceste produse s-a făcut după fazele de extracție și de purificare corespunzătoare.

Sol

Extracția reziduurilor de insecticide din sol s-a făcut după o metodă de extracție fără purificare [11].

Tabelul 1

CONDIȚIILE DE LUCRU FOLOSITE LA DETERMINAREA INSECTICIDELOR ORGANOCLORURATE (A) ȘI ORGANOFOSFORICE (B) PRIN METODA GAZ — CROMATOGRAFICĂ

Condiții de lucru	A	B
Coloană de sticlă	l = 180 cm; di = 2 mm;	l = 180 cm; di = 2 mm;
Umplutură	2,5 % QF-1 + 1% OV-11+0,5% XE-60, depuse pe Chromosorb W HP, 100—120 mesh;	2 % QF-1 + 1,5 % DC-200 depuse pe Chromosorb W HP, 100—120 mesh;
Detector	detector cu captură de electroni-Ni^{63} (DCE), polarizat în curent pulsatoriu: tensiune de polarizare = 20 V; lățimea pulsului = = 3 μs; perioada pulsului = 30 μs;	detector termoionic (sare alcalină-KCl)
Temperatura coloanei, °C	190	170 sau 190
Temperatura injectorului, °C	250	250
Temperatura detectorului, °C	275	—
Debit de gaz purtător (azot), ml/min	26	28
Debit de aer, ml/min	—	270
Debit de hidrogen, ml/min	—	32

Proba de sol (20 g) se extrage la cald (prin refluxare 1/2 h) cu 40 ml 2-propanol — apă 9:1. Reziduurile de insecticide sînt apoi trecute în hexan, prin extracție lichid — lichid la pîlnie de separare cu 3×25 ml hexan. Se concentrează extractul la 2—5 ml și se injectează 2 μl în gaz-cromatograf.

Făină de porumb

Extracția reziduurilor s-a făcut la Soxhlet (8 h) cu eter de petrol. Purificarea s-a efectuat după metoda oficială AOAC [12].

Sînge total

Se pun 3 ml sînge recoltat pe heparină într-un tub de centrifugă de 15 ml. Se adaugă 6 ml acetat de etil și se agită puternic 5 min. Se centrifughează apoi 10 min la 3 000 rot/min., pentru separarea fazelor, și se injectează 1 μl supernatant în gaz-cromatograf.

c. *Determinarea cantitativă a reziduurilor de insecticide în diferite produse*

Pentru determinarea cantitativă a insecticidelor în diferite produse s-a evaluat înălțimea vîrfurilor pentru cele a căror lățime la bază este mai mică de 3 mm, iar pentru celelalte s-a făcut evaluarea suprafețelor prin triangulație.

Aprecierea cantitativă a reziduurilor se face în comparație cu o soluție de insecticide de concentrație cunoscută și comparabilă cu a reziduului din extract.

Calcularea rezultatelor direct în *p.p.m.* și ținînd cont de toate etapele analizei se face după următoarea formulă:

$$p.p.m. = \frac{s_{pr}}{s_{et}} \times \frac{A_{pr}}{A_{et}} \times \frac{b}{a} \times \frac{V_{pr}}{V_{inj}}$$

în care:

s_{pr} este semnalul cromatografic (suprafață sau înălțime) al compusului din probă;
s_{et} — semnalul cromatografic al compusului din soluția-etalon;
A_{pr} — atenuarea de lucru pentru probă;
A_{et} — atenuarea de lucru pentru soluția-standard;
b — cantitatea de compus-standard injectat, ng;
a — cantitatea de probă luată în lucru, g;
V_{pr} — volumul final al probei, ml;
V_{inj} — volumul de probă injectat, μl;

Pentru verificarea metodelor de analiză a reziduurilor luînd în considerare atît fazele de pregătire a probei, cît și determinarea gaz-cromatografică, s-a determinat recuperarea (%) izomerilor α, β, γ, δ-hexaclorciclohexan din făina de porumb și a compușilor malation, paration și metilparation din sînge total. Astfel, s-a făcut tratarea unei probe de făină de porumb cu izomerii HCH-ului la nivel de 0,025 p.p.m., iar a probelor de sînge, cu insecticide organofosforice la nivel de 0,8 p.p.m. După efectuarea tratamentului s-a procedat la determinarea insecticidelor după metodele descrise anterior.

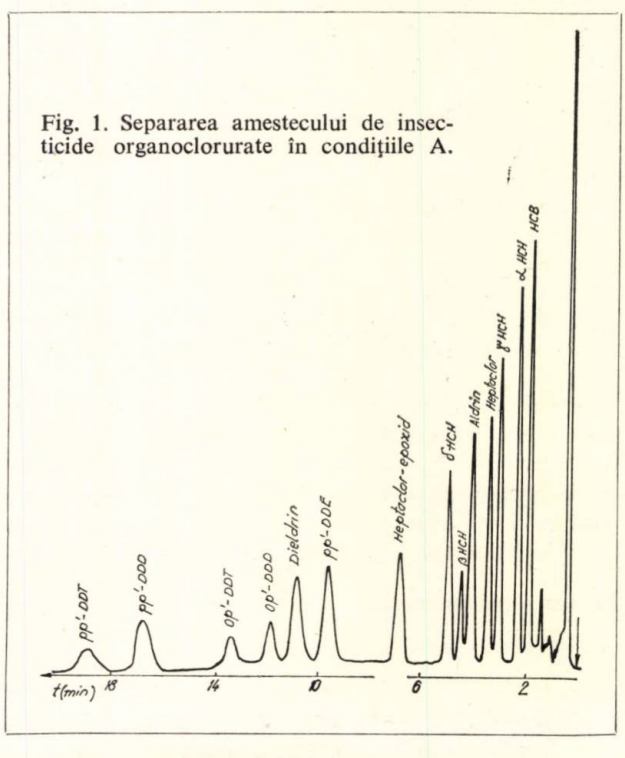


Fig. 1. Separarea amestecului de insecticide organoclorurate în condițiile A.

Rezultate și discuții

În condițiile *A* (tabelul 1) se separă complet și într-un timp de analiză scurt (19 min) cele 14 insecticide organoclorurate.

În cromatograma din figura 1 este ilustrată separarea insecticidelor organoclorurate, iar în tabelul 2 se dau timpii de reținere relativi la aldrin, determinați în aceleași condiții de lucru *A*.

Tabelul 2

TIMPII DE REȚINERE RAPORTAȚI LA ALDRIN AI INSECTICIDELOR ORGANOCLORURATE, DETERMINAȚI ÎN CONDIȚIILE A

Compus	t_R(rel)
HCB	0,45
α-HCH	0,57
γ-HCH	0,74
Heptaclor	0,84
Aldrin	1,00(4'06'')
β-HCH	1,10
δ-HCH	1,25
Heptaclor-epoxid	1,68
pp'-DDE	2,36
Dieldrin	2,65
op'-DDD	2,89
op'-DDT	3,25
pp'-DDD	4,09
pp'-DDT	4,58

Limitele de detecție pentru insecticidele organoclorurate în condițiile de lucru folosite se situează între 0,5 pg pentru hexaclorbenzen și 20 pg pentru *pp'*-DDT.

Separarea completă și rapidă a unui amestec complex de insecticide organoclorurate, precum și valoarea mică a limitelor de detecție recomandă folosirea coloanei cu un amestec de trei faze staționare în

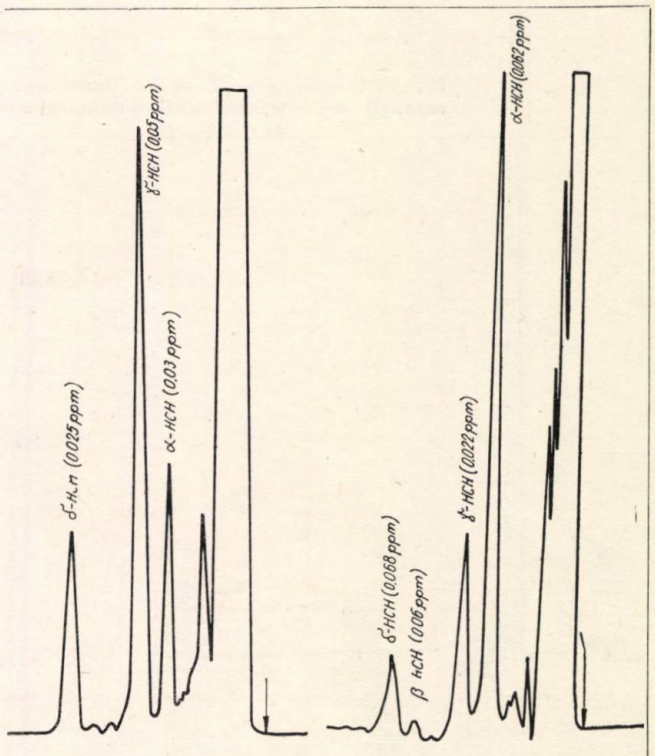


Fig. 3. Cromatograma unui extract de făină de porumb.

Fig. 4. Cromatograma unui extract de nutreț combinat.

analiza de rutină a reziduurilor din diferite produse. Figurile 2,3 și 4 reprezintă cromatograme ale extractelor de sol de făină de porumb și, respectiv, de nutreț combinat.

Pentru a se putea aprecia performanțele cantitative ale condițiilor analizei gaz-cromatografice propuse, precum și ale metodei integrale de analiză (inclusiv partea de extracție și de purificare), s-a determinat recuperarea izomerilor α, β, γ, δ-hexaclorciclohexan din făină de porumb tratată cu izomerii respectivi

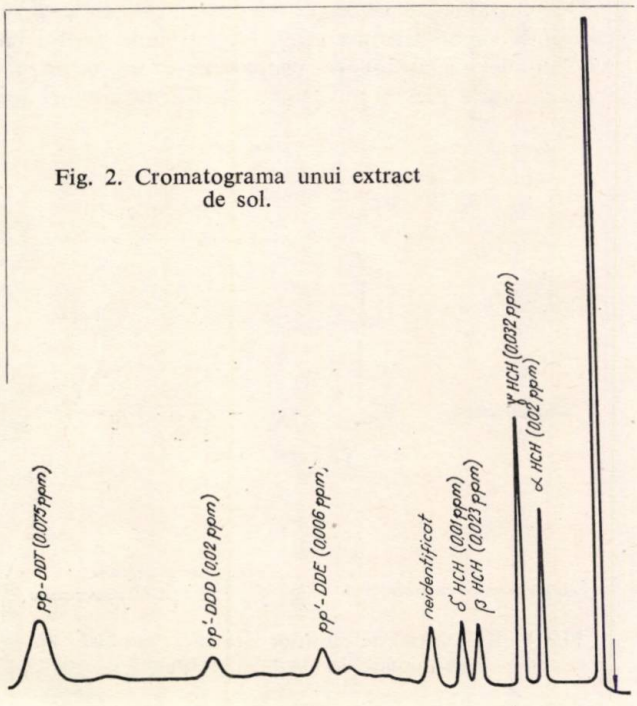
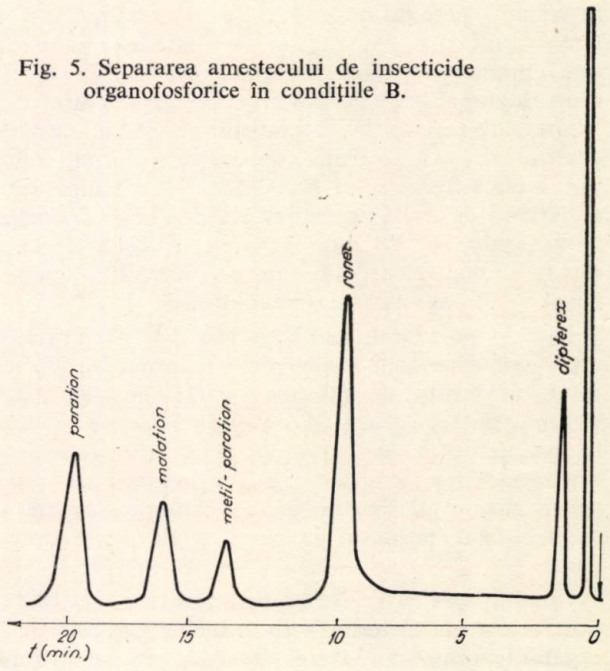


Fig. 2. Cromatograma unui extract de sol.

Fig. 5. Separarea amestecului de insecticide organofosforice în condițiile B.



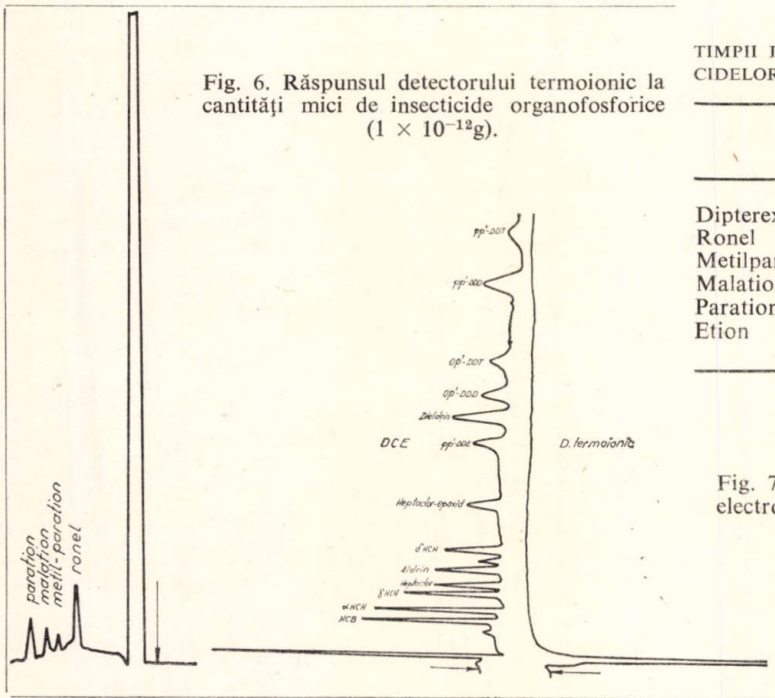


Fig. 6. Răspunsul detectorului termoionic la cantităţi mici de insecticide organofosforice (1×10^{-12}g).

Tabelul 3

TIMPII DE REŢINERE RAPORTAŢI LA MALATION AI INSECTICIDELOR ORGANOFOSFORICE, DETERMINAŢI ÎN CONDIŢIILE B

Compus	t_R(rel)
Dipterex	0,09
Ronel	0,61
Metilparation	0,88
Malation	1,00(16'56")
Paration	1,19
Etion	2,18

Fig. 7. Răspunsul detectorilor specifici (captură de electroni şi termoionic) la insecticidele organoclorurate.

la nivel de 0,025 p.p.m. Media recuperării procentuale (5 determinări) se situează între 81% pentru δ-HCH şi 93%, pentru γ-HCH. Deviaţia-standard relativă la acest nivel de reziduuri (0,025 p.p.m.) variază între 2,5% pentru γ-HCH şi 5,8% pentru β-HCH. Atît valoarea deviaţiei-standard, cît şi cea obţinută pentru recuperare se încadrează corespunzător în erorile admise la analiza reziduurilor de pesticide la nivel de p.p.m.

Separarea amestecului de insecticide organofosforice în condiţiile *B* (temperatura coloanei 170°C) este ilustrată în cromatograma din figura 5. Menţinînd coloane la 170°C, se obţine o bună separare a celor 6 compuşi într-un timp de circa 20 min. În tabelul 3 se dau timpii de reţinere relativi la malation determinaţi în condiţiile de lucru *B*. Temperatura de 170°C în coloană permite determinarea dipterexului, care la temperaturi mai ridicate se descompune. În urma descompunerii termice a dipterexului la 190°C, pe cromatogramă apar două vîrfuri parţial suprapuse cu frontul solventului. Dacă analistul nu este interesat în determinarea dipterexului, separarea celorlalţi compuşi organofosforici se poate face la o temperatură a coloanei de 190°C, reducînd astfel timpul de analiză la mai puţin de 14 min. Limitele de detecţie determinate în condiţiile B sînt cuprinse între 10 pg pentru ronel şi 30 pg, pentru metilparation.

Dacă se înlocuieşte azotul cu heliu, ca gaz purtător, creşte sensibilitatea detectorului termoionic cu cel puţin un ordin de mărime, confirmîndu-se datele obţinute de V e r g a şi P o y [13]. Folosirea heliului ca gaz purtător face posibilă detecţia insecticidelor organofosforice sub 10^{-12} g. În figura 6 se poate vedea răspunsul detectorului termoionic, operat în heliu ca gaz purtător, la cantităţi de 1 pg/component.

Condiţiile de lucru B (temperatura coloanei 190°C) s-au folosit la determinarea urmelor de insecticide organofosforice din sînge. Testele privind recuperarea unor insecticide organofosforice din sînge la nivel de 0,80 p.p.m. au dat rezultate satisfăcătoare pentru metilparation (94,4%) şi malation (70,1%) şi mai puţin pentru paration (50,1%).

Folosirea divizorului de debit la ieşirea din coloana cromatografică permite obţinerea unor date calitative, dar şi cantitative superioare, ca rezultat al folosirii detecţiei paralele pe detectorii specifici: detectorul cu captură de electroni (DCE) şi detectorul termoionic. Specificitatea ridicată a detectorului cu captură de electroni şi selectivitatea deosebită pentru compuşii halogenaţi se reflectă foarte bine în cromatograma din figura 7. Compuşii organoclouraţi răspund bine pe detectorul cu captură de electroni, în schimb nu dau nici un răspuns pe detectorul termoionic.

Detectorul cu captură de electroni răspunde şi la compuşii organofosforici (fig. 8), dat fiind faptul că au în moleculă atomi sau grupări de atomi ce manifestă afinitate pentru electroni. Cu excepţia ronelului

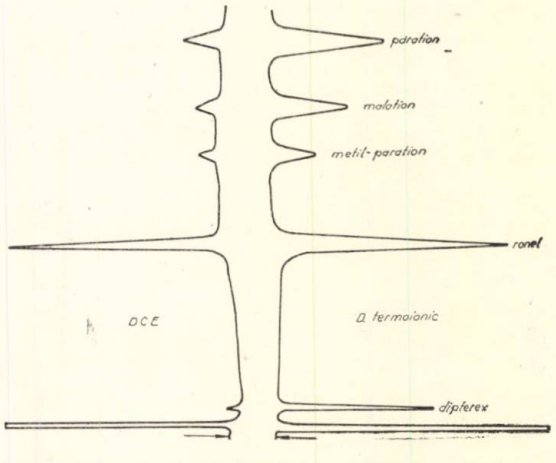


Fig. 8. Răspunsul detectorilor specifici (captură de electroni şi termoionic) la insecticidele organofosforice.

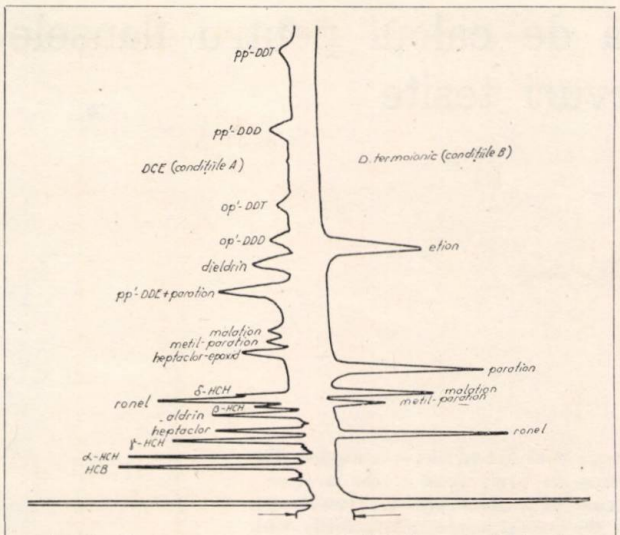


Fig. 9. Cromatograma amestecului de insecticide clorurate și fosforice pe două coloane și doi detectori specifici.

însă, răspunsul detectorului cu captură de electroni este mai mic decît al detectorului termoionic. Pentru ronel, răspunsul bun al detectorului cu captură de electroni se explică prin prezența în molecula acestuia a trei atomi de clor.

Folosirea detecției paralele pe cei doi detectori permite stabilirea naturii unor compuși (cu halogen sau cu fosfor) dintr-un extract necunoscut.

Montarea divizorului de debit la injector (la intrarea în coloană) oferă posibilitatea utilizării în paralel nu numai a doi detectori, dar și a două coloane. În figura 9, se prezintă cromatograma unui amestec de 19 insecticide organoclorurate și organofosforice pe două coloane și doi detectori. Detectorul cu captură de electroni este cuplat cu coloana recomandată pentru separarea insecticidelor organoclorurate, fiind respectate condițiile de lucru A, iar detectorul termoionic, cu coloana recomandată pentru separarea insecticidelor organofosforice, fiind respectate condițiile B (temperatura coloanei 190°C).

Utilizarea în paralel a două coloane și doi detectori specifici permite separarea și determinarea unui mare număr de insecticide clorurate și fosforice în amestec, oferind un cîmp larg de aplicare la determinarea urmelor de substanțe toxice atît în produse agroalimentare, cît și în mediul înconjurător (apă, aer, sol) etc.

Concluzii

În condițiile de lucru propuse, prin metoda de analiză gaz-cromatografică se realizează separarea completă a insecticidelor organoclorurate și organofosforice. Timpul scurt de analiză recomandă folosirea acestor condiții în analiza de serie. Folosirea a doi detectori specifici și a două coloane în paralel facilitează determinarea calitativă și cantitativă a insecticidelor în amestecuri foarte complexe.

Bibliografie

1. Windham, E. S., J. Assoc. Offic. Anal. Chem. **52**, nr. 6, 1969, p. 1 237.
2. Thomson, J. F., Walker, A. C. și Moseman, R. F. J. Assoc. Offic. Anal. Chem. **52**, nr. 6, 1969, p. 1 251.
3. Thomson, J. F., Walker, A. C., și Moseman, R. F. J. Assoc. Offic. Anal. Chem. **52**, nr. 6, 1969, p. 1 263.
4. Dale, W. E., și Miles, J. W. J. Assoc. Anal. Chem. **53**, nr. 6, 1970, p. 1 287.
5. Chiba. M., Yule, W. N., Morley, H. V. Bull. Environ. Contam. Toxic. **5**, nr. 3, 1970, p. 263.
6. Smith, R. J. J. Assoc. Offic. Anal. Chem. **55**, nr. 4, 1972, p. 806.
7. Di Muccio, A., Boniforti, L., și Monacelli, R., J. Chromat. **71**, 1972, p. 340.
8. Rus, V., Funduc, I., Crăiniceanu, Al., Anal. Chem. **49**, nr. 13, 1977, p. 2 123.
9. Bowman, M. C., și Beroza, M. J. Assoc. Offic. Anal. Chem. **54**, 1971, p. 1 086.
10. Bowman, M. C., și Beroza, M. J. Assoc. Offic. Anal. Chem. **53**, nr. 3, 1970, p. 499.
11. Polizu, Al. și Șerban, V. An. ICPP, **XI**, 1975, p. 299.
12. * * * Official Methods of Analysis 12th edition, Assoc. Offic. Anal. Chem. cap. **29**, 1975, p. 518.
13. Verga, G. R., și Poy, F. J. Chromat. **116**, 1976, p. 17.

* * *

brevete

PROCEDEU DE OBȚINERE A SĂRII MONOSODICE A ACIDULUI EPOXISUCCINIC
BREVET R.S.R. Nr. 63408

Invenția se referă la un procedeu de obținere a sării monosodice a acidului epoxisuccinic prin epoxidarea acidului maleic cu peroxid de hidrogen, în prezență de compuși pe bază de wolfram. Separarea produsului epoxidat din soluția apoasă se face prin precipitarea sării monosodice a acidului *cis*-epoxisuccinic, prin acidulare cu un acid mineral, urmată de filtrarea și uscarea în vid a precipitatului obținut.

Avantajele procedeului sînt următoarele:

— constituie o soluție simplă și economică pentru separarea produsului epoxidat;

— se obține cu un bun randament și cu o puritate corespunzătoare un produs utilizabil ca intermediar în diverse domenii.

Dosar nr.: 80 689
Data înregistrării: 04.12.1974
Data publicării: 30.01.1978
Int. Cl.[2]: C 07 C 55/10; C 07 C 57/14
Titular: Combinatul petrochimic „Solventul", Timișoara.

FLUID DE UNGERE ȘI RĂCIRE PENTRU RECTIFICĂRI PROFILURI
BREVET R.S.R. Nr. 63411

Invenția se referă la un fluid de ungere și răcire pentru rectificări profiluri, respectiv pentru prelucrarea oțelurilor și metalelor neferoase, prin operații speciale de așchiere, rectificări profiluri, filete și prelucrări pe mașini automate.

Fluidul de ungere și de răcire este constituit din 87—95% gr. ulei mineral rafinat și deparafinat, cu o viscozitate de 1,7—2,5°T°E/50°C, indice de viscozitate 80—100, punct de inflamabilitate 160—200°C și punct de congelare—8—3°C. Se mai adaugă 4—8% gr. aditiv pachet antioxidant, anticorosiv, antiuzură și antirugină, detergent — dispersant cu un conținut de 20—30% clor, 5—10% sulf, 2—4% fosfor, 1—5% gr. ulei de rapiță oxidat, avînd viscozitatea de 6,5—8,5°E/50°C, cu cifra de saponificare 160—186 mg KOH/g și 0,0015—0,002% aditiv antispumant.

Fluidul de ungere și răcire pentru rectificări prezintă următoarele avantaje:

— se obține printr-un procedeu simplu, în instalații de tipul celor existente în rafinării;

— se obține din materii prime accesibile;

— are o largă aplicabilitate, cu rezultate bune;

— asigură protecția anticorosivă a pieselor prelucrate în timpul stocajului dintre fazele de fabricație.

Dosar nr.: 74 361
Data înregistrării: 0.3.04.1973
Data publicării: 30.01.1978
Int. Cl.[2]: C 10 M 1/02
Titular: Institutul de cercetări, inginerie tehnologică și proiectare pentru rafinării, Ploiești

RADU I. IATAN
MIHAIL RENERT
NICOLAE BOTEA

Metodă de calcul pentru flanșele cu nervuri teșite

D.C.66.025.001.24

A new method for strength calculation of flanges with biased ribs is developed. The method enables evaluation of the state of stress in every zone of the structure. The established formulas are applied to the case of a given pressure vessel with flanged joint. Strain gauge measurements on this vessel agree satisfactorily with the theoretical evaluation.

Creșterea necesităților de produse chimice, petroliere, de energie etc. a făcut ca industriile chimică, petrochimică, energetică etc. să capete în ultima vreme o dezvoltare tot mai puternică. Se remarcă, în această ordine de idei, utilizarea practică a unor utilaje cu gabarit din ce în ce mai mare (și deci și greutăți tot mai mari) care lucrează la parametri de regim (presiune, temperatură etc.) tot mai ridicați. Această tendință, afirmată pe plan mondial, poate fi transpusă în uzul industrial datorită obținerii unor materiale de construcție cu rezistență mecanică și chimică mari, a îmbunătățirii tehnologiilor de execuție și a găsirii altora noi, a creșterii posibilităților de transport (extern și intern) și de montare a unor astfel de utilaje. Este binecunoscut că alegerea variantelor constructive optime trebuie să se facă pe baza unui studiu tehnico-economic judicios, astfel încît utilajele, la un cost general cît mai scăzut, să asigure grade ridicate de fiabilitate.

Se ridică totodată și problema găsirii și introducerii în uzul industrial a unor soluții constructive noi, pe de o parte, a îmbunătățirii metodelor de calcul, existente, sau a folosirii unor noi metode de calcul, în funcție de noile condiții, pe de altă parte.

În cadrul construcției recipientelor sub presiune, unul dintre elementele constructive componente, de o mare importanță pentru funcționarea sigură a acestora, îl constituie și îmbinările cu flanșe. Deși se știe că „cea mai bună etanșare este lipsa oricărei etanșări", nu întotdeauna pot fi evitate îmbinările demontabile cu flanșe. Îmbinările cu flanșe plate, a căror execuție este relativ ușoară, sînt limitate în ceea ce privește încărcarea maximă *, chiar la temperatura normală [1]. Flanșele cu gît, a căror utilizare se impune la încărcări mai mari, prezintă ca dezavantaje principale un consum relativ ridicat de metal și necesitatea unui laminor la cald, special, care să permită o execuție corectă a acestora. Un singur laminor nu poate acoperi toată gama de tipodimensiuni cerute în uzul industrial.

* Se are în vedere produsul $p_{cr_{im}}$, ca măsură a încărcării.

Așa cum s-a arătat într-o lucrare anterioară [2], o soluție care înlătură ambele dezavantaje relevate o oferă îmbinarea cu flanșe cu nervuri. În vederea explorării posibilităților practice de utilizare a acestei construcții, au fost efectuate cercetări teoretice — care au dus la elaborarea unei metode de calcul — și experimentale, pe model, în cadrul catedrei de Utilaj chimic a Institutului politehnic București.

În cazul flanșelor existente se folosesc pentru calculul de rezistență atît metode aproximative, cît și metode exacte [2]. Metodele exacte studiază separat deformațiile elementelor componente ale îmbinărilor cu flanșe, diferite ca geometrie, sub acțiunea sarcinilor exterioare și de legătură, după care, prin rezolvarea sistemului format de ecuațiile de continuitate a deformațiilor — deplasări și rotații —, se determină valorile încărcărilor de legătură (momente încovoietoare și forțe tăietoare). În acest mod se poate studia starea de eforturi unitare în secțiunile cele mai periclitate ale construcției.

1. Construcții de flanșe cu nervuri

Tipul de flanșe amintit se compune din inelul plat *1*, mantaua cilindrică *2* și nervurile *3*, fixate prin sudare de primele două elemente constructive, menționate, la jumătatea fiecărui interval dintre două șuruburi alăturate (se consideră numărul nervurilor egal cu numărul șuruburilor) (fig. 1). Pentru motive de tehnologie de execuție se stabilește că grosimea peretelui cilindric să fie aceeași cu grosimea nervurilor. Metoda de calcul ce se va prezenta în cele ce urmează se pretează la orice grosime de nervură.

În aceste condiții se poate admite, pentru dimensionarea cordoanelor de sudură de colț — meridionale și radiale —, că acestea preiau întreaga solicitare de încovoiere și forfecare, pe care șuruburile o transmit îmbinării. În această situație cordonul de sudură inferior (exterior), de fixare a inelului plat de mantaua cilindrică, poate lipsi, cordonul de sudură superior (interior) avînd numai rol de etanșare.

În urma măsurărilor electrotensometrice efectuate pe un model semiindustrial și a studiului teoretic, s-a

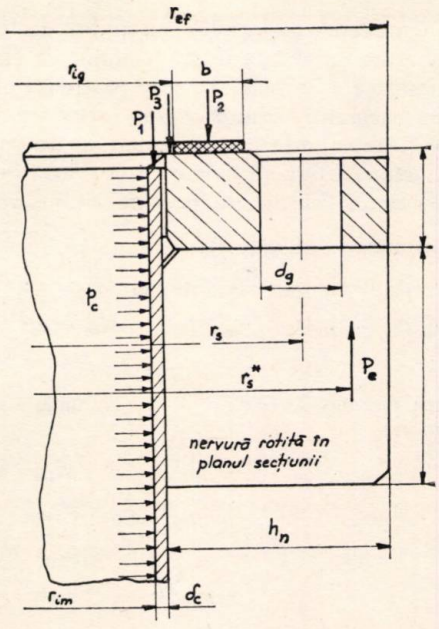


Fig. 1

ajuns la concluzia că nervurile, inițial de aceeași lățime pe toată lungimea, este util a fi teșite (fig. 2). În acest caz se remarcă două avantaje principale:

— se reduce greutatea întregii construcții și deci se realizează economie de metal de construcție;

— se produce o reducere substanțială a intensității concentrării de eforturi unitare în zona de separare a părții nervurate de mantaua cilindrică.

2. Calculul de rezistență al flanșelor cu nervuri teșite

2.1. *Încărcarea inelului flanșei*

În exploatare sarcina totală care încarcă șuruburile se poate calcula cu ajutorul relației [4]:

$$P_s = k_e r_{im}^2 p_c, \tag{1}$$

unde:

$$k_e = 4\pi(\beta_{eg} + \beta_{ig})\,[(1 + 8mc_g)\,\beta_{eg} + (1 - 8mc_g)\,\beta_{ig}] \tag{2}$$

în care (fig. 1):

$$\beta_{eg} = r_{eg}/r_{im}; \qquad \beta_{ig} = r_{ig}/r_{im}. \tag{3}$$

Celelalte sarcini indicate în figura 1 au următoarele expresii [4]:

$$P_1 = k_1 r_{im}^2 p_c; \tag{4}$$

$$P_2 = k_2 r_{im}^2 p_c; \tag{5}$$

$$P_3 = k_3 r_{im}^2 p_c. \tag{6}$$

unde:

$$k_1 = \pi; \tag{7}$$

$$k_2 = 2\pi\left(\beta_{eg}^2 - \beta_{ig}^2\right) mc_g; \tag{8}$$

$$k_3 = \pi\,[0{,}25\,(\beta_{eg} + \beta_{ig})^2 - 1]. \tag{9}$$

Avînd în vedere că:

$$P_s = \sum_{i=1}^{3} P_i, \tag{10}$$

rezultă:

$$k_e = \sum_{i=1}^{3} k_i. \tag{11}$$

2.2. *Rotația inelului flanșei*

În timpul exploatării inelul flanșei, sub acțiunea încărcărilor exterioare și de legătură, se rotește cu unghiul $\vartheta_g^{(e)}$.

Momentul de încovoiere dezvoltat prin deformarea elastică, excentrică, a garniturii se poate calcula cu ajutorul relației [2].

$$m_g = \frac{E_g c_g^3 (r_{eg} - r_{ig})^3}{6 h_g} \vartheta_g^{(e)}, \tag{12}$$

iar momentul de încovoiere rezistent datorită încovoierii șuruburilor cu ajutorul formulei [2].

$$m_s = \frac{nE_s d_s^4}{32 l_s r_s^*} \vartheta_s^{(e)}, \tag{13}$$

în care:

$$r_s^* = \frac{1 - (n/8)/(r_g/r_{ef})^2}{1 + (n/8)/(r_g/r_{ef})^2} \cdot r_{ef}. \tag{14}$$

Momentul de încovoiere uniform repartizat pe circumferința corespunzătoare razei neutre a inelului flanșei, datorită încărcărilor exterioare și de legătură, are expresia:

$$m_0 = k_{m_1} \vartheta_g^{(e)} + k_{m_2} M_{01} + k_{m_3} P_{01} + k_{m_4} r_{im}^2 p_c. \tag{15}$$

în care:

$$k_{m_1} = -\frac{1}{2(\beta_f + 1)}\left[\frac{n\beta_s^* E_s d_s^4}{8 l_s r_s^*} k_\vartheta^{(s)} + \right.$$

$$\left. + \frac{E_g c_g^3 (r_{eg} - r_{ig})^3 (\beta_{eg} + \beta_{ig})}{3 h_g}\right]; \tag{16}$$

$$k_{m_2} = -\frac{\beta + 1}{\beta_f + 1}; \tag{17}$$

$$k_{m_3} = \frac{\beta + 1}{2(\beta_f + 1)} h_f; \tag{18}$$

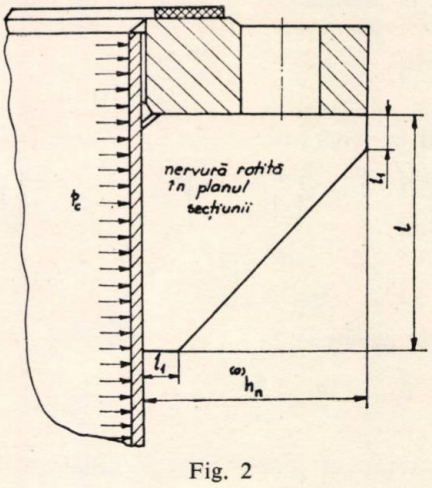


Fig. 2

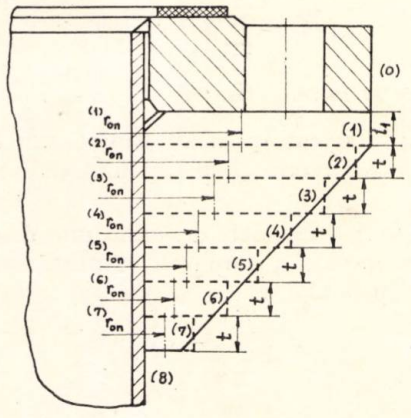


Fig. 3

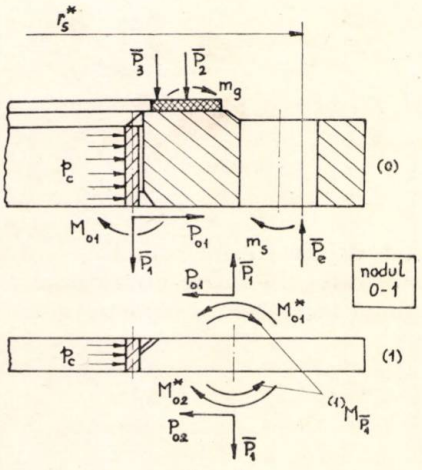


Fig. 4

$$k_{m4} = \frac{1}{2\pi}\left[\frac{k_1(\beta_f - \beta)}{\beta + 1} + \frac{k_2(\beta_f - \beta_{eg} - \beta_{ig} + 1)}{\beta_{eg} - \beta_{ig}} + \right.$$

$$\left. + \frac{k_3(2\beta_f - \beta_{eg} - \beta_{ig})}{\beta_{eg} + \beta_{ig} + 2} + \frac{k_e(2\beta_s^* - \beta_f - 1);}{2\beta_s^*}\right]; \quad (19)$$

$$\beta_s^* = r_s^*/r_{im};\ \beta = r_{em}/r_{im};\ \beta_f = r_{ef}/r_{im};\ k_\vartheta^{(s)} = \vartheta_s^{(e)}/\vartheta_g^{(e)}. \quad (20)$$

Rotația inelului flanșei se poate calcula cu formula:

$$\vartheta_g^{(e)} = \frac{12 m_0 r_0}{E_f h_f^3 \ln \beta_f} \quad (21)$$

sau, avînd în vedere că:

$$\ln \beta_f = 2\left[\frac{\beta_f - 1}{\beta_f + 1} + \frac{1}{3}\left(\frac{\beta_f - 1}{\beta_f + 1}\right)^3 + \frac{1}{5}\left(\frac{\beta_f - 1}{\beta_f + 1}\right)^5 + \ldots\right.$$

$$\left. \ldots + \frac{1}{2p+1}\cdot\left(\frac{\beta_f - 1}{\beta_f + 1}\right)^{2p+1} + \ldots\right], \quad (22)$$

relația (21) devine:

$$\vartheta_g^{(e)} = \frac{6 m_0 r_0}{E_f h_f^3} \cdot \frac{\beta_f + 1}{\beta_f - 1}, \quad (23)$$

în care s-a reținut numai primul termen al dezvoltării (22).

2.3. *Determinarea sarcinilor de legătură*

Pentru deducerea expresiilor sarcinilor de legătură se împarte zona nervurată într-un număr de elemente finite de înălțime l_1 și t (fig. 3), care păstrează caracteristicile recipientelor cilindrice cu ortotropie constructivă [3], după care se scriu ecuațiile de compatibilitate a deplasărilor radiale și rotațiilor. Sistemul de ecuații, astfel format, se prezintă sub forma:

— pentru nodul 0—1 (fig. 4):

$$\begin{aligned} c_{11} P_{01} + c_{12} M_{01} + c_{12} P_{02} + c_{14} M_{02} &= c_1; \\ c_{21} P_{01} + c_{22} M_{01} + c_{23} P_{02} + c_{24} M_{02} &= c_2; \end{aligned} \quad (24)$$

.....—.....

— pentru un nod oarecare $i — (i+1)$, unde $i = 1 \ldots (n-2)$ (fig. 5):

$$\begin{aligned} &c_{(2i+1)1} P_{0i} + c_{(2i+1)2} M_{0i} + c_{(2i+1)3} P_{0(i+1)} + c_{(2i+1)4} M_{0(i+1)} + \\ &\quad + c_{(2i+1)5} P_{0(i+2)} + c_{(2i+1)6} M_{0(i+2)} = c_{2i+1}; \\ &c_{(2i+2)1} P_{0i} + c_{(2i+2)2} M_{0i} + c_{(2i+2)3} P_{0(i+1)} + c_{(2i+2)4} M_{0(i+1)} + \\ &\quad + c_{(2i+2)5} P_{0(i+2)} + c_{2(i+2)6} M_{0(i+2)} = c_{2i+2}; \end{aligned} \quad (25)$$

.....

— pentru nodul $(n-1) - n$ (fig. 6):

$$\begin{aligned} &c_{(2n-1)1} P_{0(n-1)} + c_{(2n-1)2} M_{0(n-1)} + c_{(2n-1)3} P_{0n} + \\ &\quad + c_{(2n-1)4} M_{0n} = c_{2n-1}; \end{aligned} \quad (26)$$

$$c_{(2n)1} P_{0(n-1)} + c_{(2n)2} M_{0(n-1)} + c_{(2n)3} P_{0n} + c_{(2n)4} M_{0n} = c_{2n},$$

unde coeficienții de influență au expresiile:

$$\begin{aligned} c_{11} &= |\, b_{31} \,| + 0{,}5 h_f k_{m3}^*; \\ c_{12} &= |\, b_{11} \,| (r_{mc}/^{(1)} r_{on}) + 0{,}5 h_f k_{m2}^*; \\ c_{13} &= |\, (b_{31} \cos \gamma_1 t + b_{41} \sin \gamma_1 t) e^{-\beta_1 t} \,|; \\ c_{14} &= |\, (b_{12} \cos \gamma_1 t + b_{21} \sin \gamma_1 t) e^{-\beta_1 t} \,|\, (r_{mc}/^{(1)} r_{on}); \\ c_{21} &= |\, -b_{31}\beta_1 + b_{41}\gamma_1 \,| - k_{m3}^*; \\ c_{22} &= |\, -b_{11}\beta_1 + b_{21}\gamma_1 \,| (r_{mc}/^{(1)} r_{on}) - k_{m2}^*; \\ c_{23} &= -|\, [(-b_{31}\beta_1 + b_{41}\gamma_1)\cos\gamma_1 t - (b_{31}\gamma_1 + b_{41}\beta_1)\sin\gamma_1 t] e^{-\beta_1 t} \,|; \\ c_{24} &= -|\, [(-b_{11}\beta_1 + b_{21}\gamma_1)\cos\gamma_1 t - (b_{11}\gamma_1 + \\ &\quad + b_{21}\beta_1)\sin\gamma_1 t]\, e^{-\beta_1 t} \,|\, (r_{mc}/^{(1)} r_{on}); \end{aligned} \quad (27)$$

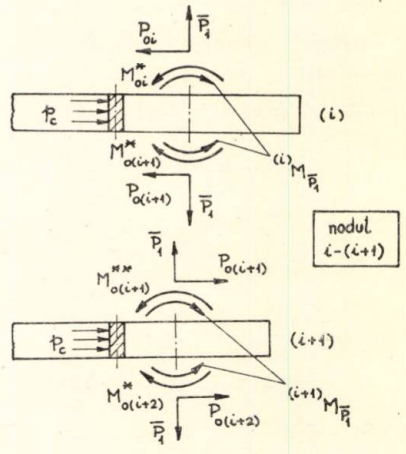


Fig. 5

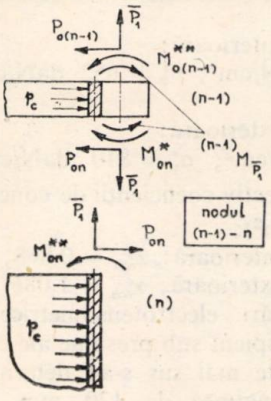


Fig. 6

$$c_{(2i+1)1} = (-1)^{i+1} \,|\, (b_{3i} \cos \gamma_i t + b_{4i} \sin \gamma_i t) e^{-\beta_i t} |;$$

$$c_{(2i+1)2} = |\, (b_{1i} \cos \gamma_i t + b_{21} \sin \gamma_i t) e^{-\beta_i t} \,|\, (r_{mc}/^{(i)} r_{on});$$

$$c_{(2i+1)3} = (-1)^{i+1} \,[|b_{3i}| + |\, b_{3(i+1)} \,|];$$

$$c_{(2i+1)4} = |\, b_{1i} \,|\, (r_{mc}/^{(i)} r_{on}) - |\, b_{1(i+1)} \,|\, (r_{mc}/^{(i+1)} r_{on});$$

$$c_{(2i+1)5} = (-1)^{i+1} \,|\, (b_{3(i+1)} \cos \gamma_{i+1} t + b_{4(i+1)} \sin \gamma_{i+1} t) e^{-\beta_{i+1} t} \,|;$$

$$c_{(2i+1)6} = -|\, (b_{1(i+1)} \cos \gamma_{i+1} t + b_{2(i+1)} \sin \gamma_{i+1} t) \times \times e^{-\beta_{i+1} t} \,|\, (r_{mc}/^{(i+1)} r_{on});$$

$$c_{(2i+2)1} = (-1)^{i+1} \,|\, [(-b_{3i} \beta_i + b_{4i} \gamma_i) \cos \gamma_i t - -(b_{3i} \gamma_i + b_{4i} \beta_i) \sin \gamma_i t] \, e^{-\beta_i t} \,|;$$

$$c_{(2i+2)2} = |\, [(-b_{1i} \beta_i + b_{2i} \gamma_i) \cos \gamma_i t - (b_{1i} \gamma_i + \quad (28)$$
$$+ b_{2i} \beta_i) \sin \gamma_i t] \, e^{-\beta i t} \,|\, (r_{mc}/^{(i)} r_{on});$$

$$c_{(2i+2)3} = (-1)^{i} \,|\, -b_{3i} \beta_i + b_{4i} \gamma_i \,| + (-1)^{i+1} \,|\, -b_{3(i+1)} \beta_{i+1} + + b_{4(i+1)} \gamma_{i+1} \,|;$$

$$c_{(2i+2)4} = -|\, -b_{1i} \beta_i + b_{2i} \gamma_i \,|\, (r_{mc}\ ^{(i)} r_{on}) - |\, -b_{1(i+1)} \beta_{i+1} + + b_{2(i+1)} \gamma_{i+1} \,|\, (r_{mc}/^{(i+1)} r_{on});$$

$$c_{(2i+2)5} = (-1)^{i} \,|\, [(-b_{3(i+1)} \beta_{i+1} + b_{4(i+1)} \gamma_{i+1}) \cos \gamma_{i+1} t - -(b_{3(i+1)} \gamma_{i+1} + b_{4(i+1)} \beta_{i+1}) \sin \gamma_{i+1} t] \, e^{-\beta_{i+1} t} \,|;$$

$$c_{(2i+2)6} = |\, [(-b_{1(i+1)} \beta_{i+1} + b_{2(i+1)} \gamma_{i+1}) \cos \gamma_{i+1} t - (b_{1(i+1)} \gamma_{i+1} + + b_{2(i+1)} \beta_{i+1}) \sin \gamma_{i+1} t] \, e^{-\beta_{i+1} t} \,|\, (r_{mc}/^{(i+1)} r_{on});$$

$$c_{(2n-1)1} = -(-1)^{n-1} \,|\, (b_{3(n-1)} \cos \gamma_{n-1} t + + b_{4(n-1)} \sin \gamma_{n-1} t) \, e^{-\beta_{n-1} t} \,|;$$

$$c_{(2n-1)2} = |\, (b_{1(n-1)} \cos \gamma_{n-1} t + b_{2(n-1)} \sin \gamma_{n-1} t) \times \times e^{-\beta_{n-1} t} \,|\, (r_{mc}/^{(n-1)} r_{on});$$

$$c_{(2n-1)3} = -(-1)^{n-1} \,[|\, b_{3(n-1)} \,| + (2k_c^3 D_c)^{-1}];$$

$$c_{(2n-1)4} = |\, b_{1(n-1)} \,|\, (r_{mc}/^{(n-1)} r_{on}) - (2k_c^2 D_c)^{-1}; \quad (29)$$

$$c_{(2n)1} = -(-1)^{n-1} \,|\, [(-b_{3(n-1)} \beta_{n-1} + b_{4(n-1)} \gamma_{n-1}) \cos \gamma_{n-1} t - - (b_{3(n-1)} \gamma_{n-1} + b_{4(n-1)} \beta_{n-1} \sin \gamma_{n-1} t) \, e^{-\beta_{n-1} t} \,|;$$

$$c_{(2n)2} = |\, [(-b_{1(n-1)} \beta_{n-1} + b_{2(n-1)} \gamma_{n-1}) \cos \gamma_{n-1} t - - (b_{1(n-1)} \gamma_{n-1} + b_{2(n-1)} \beta_{n-1}) \sin \gamma_{n-1} t] \times \times e^{-\beta_{n-1} t} \,|\, (r_{mc}/^{(n-1)} r_{on});$$

$$c_{(2n)3} = (-1)^{n-1} \,[|\, b_{3(n-1)} \beta_{n-1} + b_{4(n-1)} \gamma_{n-1} \,| - (2k_c^2 D_c)^{-1}];$$

$$c_{(2n)4} = -|\, -b_{1(n-1)} \beta_{n-1} + b_{2(n-1)} \gamma_{n-1} \,|\, (r_{mc}/^{(n-1)} r_{on}) - - (k_c D_c)^{-1}$$

Termenii liberi — deplasări și rotații — ai ecuațiilor de compatibilitate a deformațiilor au expresiile:

$$c_1 = -^{(1)} w_n + w_{f(r=^{(1)} r_{on})} - 0{,}5 h_f k^*_{m4} r^2_{im} p_c + + [(b_{11} \cos \gamma_1 t + b_{21} \sin \gamma_1 t) e^{-\beta_1 t} \,|\, + |\, b_{11} \,|]^{(1)} M_{\bar{P}_1}; \quad (30)$$

$$c_2 = \{ -|\, [(-b_{11} \beta_1 + b_{21} \gamma_1) \cos \gamma_1 t - (b_{11} \gamma_1 + b_{21} \beta_1) \times \times \sin \gamma_1 t] e^{-\beta_1 t} \,|\, + |\, -b_{11} \beta_1 + b_{21} \gamma_1 \,| \,\}^{(1)} M_{\bar{P}_1} + + k^*_{m4} r^2_{im} p_c;$$

$$c_{2i+1} = ^{(i+1)} w_n - ^{(i)} w_n + [|b_{1i}| + b_{1i} \cos \gamma_i t + b_{2i} \sin \gamma_i t) \times \times e^{-\beta_i t}] \,|^{(i)} M_{\bar{P}_1} - [\,|\, b_{1(i+1)} \,|\, + |\, (b_{1(i+1)} \cos \gamma_{i+1} t + + b_{2(i+1)} \sin \gamma_{i+1} t) \, e^{-\beta_{i+1} t} \,|]^{(i+1)} M_{\bar{P}_1};$$

$$c_{2i+2} = \{ \,|\, [(-b_{1i} \beta_i + b_{2i} \gamma_i) \cos \gamma_i t - (b_{1i} \gamma_i + b_{2i} \beta_i) \times \times \sin \gamma_i t] e^{-\beta_i t} \,|\, - |\, -b_{1i} \beta_i + b_{2i} \gamma_i \,| \,\}^{(i)} M_{\bar{P}_1} + \quad (31)$$
$$+ \{ [(-b_{1(i+1)} \beta_{i+1} + b_{2(i+1)} \gamma_{i+1}) \cos \gamma_{i+1} t - - (b_{1(i+1)} \gamma_{i+1} + b_{2(i+1)} \beta_{i+1}) \sin \gamma_{i+1} t [\, e^{-\beta_{i+1} t} \,| - - |\, -b_{1(i+1)} \beta_{i+1} + b_{2(i+1)} \gamma_{i+1} \,| \,\}^{(i+1)} M_{\bar{P}_1}.$$

$$c_{2n-1} = -\frac{p_c}{4k_c^4 D_c} + \frac{\bar{P}_1}{4k_c^4 D_c r_{mc}} - ^{(n-1)} w_n + [|b_{1(n-1)}| + + (b_{1(n-1)} \cos \gamma_{n-1} t + b_{2(n-1)} \sin \gamma_{n-1} t) \, e^{-\beta_{n-1} t} \,|^{(n-1)} M_{\bar{P}_1};$$

$$c_{2n} = \{ \,|\, [(-b_{1(n-1)} \beta_{n-1} + b_{2(n-1)} \gamma_{n-1}) \cos \gamma_{n-1} t - \quad (32)$$
$$- (b_{1(n-1)} \gamma_{n-1} + b_{2(n-1)} \beta_{n-1}) \sin \gamma_{n-1} t] \, e^{-\beta_{n-1} t} - - |\, -b_{1(n-1)} \beta_{n-1} + b_{2(n-1)} \gamma_{n-1} \,| \,\}^{(n-1)} M_{\bar{P}_1}.$$

În relațiile (27) — (32) mărimile b_{1j}, b_{2j}, b_{3j}, b_{4j}, $^{(j)} r_{on}$, $^{(j)} w_n$, $w_{f(r=^{(1)} r_{on})}$, β_j, γ_j, $j = 1, 2, 3, \ldots (n-1)$, au expresii care sînt indicate în lucrarea [4], iar

$$\bar{P}_1 = \frac{P_1}{2\pi r_{mc}};$$

$$^{(j)} M_{\bar{P}_1} = (^{(j)} r_{on} - r_{mc}) \, \bar{P}_1; \quad (33)$$

$$r_{mc} = r_{im} + 0{,}5\delta_c.$$

2.4. *Eforturi unitare la coada nervurii*

Pentru a putea fi evaluată concentrarea de eforturi unitare în zona de separare a cilindrului neted (mantaua cilindrică) de partea nervurată, se calculează mai întîi eforturile unitare meridionale:

$$\sigma_1 = \frac{p_c r_{im}}{2\delta_c} \pm \frac{6M_{on}}{\delta_c^2} \quad (34)$$

și cele inelare

$$\sigma_2 = \frac{p_c r_{im}}{\delta_c} \pm \frac{6\mu M_{on}}{\delta_c^2} \pm \frac{|\, T_n \,|}{\delta_c}, \quad (35)$$

unde:

$$T_n = -2k_c r_{mc} (k_c M_{on} - P_{on}). \quad (36)$$

Coeficienții de intensificare — meridional și inelar — se calculează cu formulele:

$$\alpha_1 = 1 \pm \frac{12 M_{on}}{p_c \delta_c r_{im}}; \quad (37)$$

$$\alpha_2 = 1 \pm \frac{12\mu M_{on}}{p_c \delta_c r_{im}} \pm \frac{4 \,|\, T_n \,|}{p_c r_{im}}. \quad (38)$$

La o distanță x de zona de separare a părții cilindrice de cea nervurată, eforturile unitare se calculează cu relații similare cu (34) și (35) în care intervin însă:

$$M_{on}^{(x)} = M_{on}(\cos k_c x + \sin k_c x)e^{-k_c x} - \frac{1}{k_c} P_{on} e^{-k_c x} \sin k_c x; \tag{39}$$

$$T_n^{(x)} = -2k_c^2 r_{mc} M_{on}(\cos k_c x - \sin k_c x)\, e^{-k_c x} + 2k_c r_{mc} P_{on} e^{-k_c x} \sin k_c x. \tag{40}$$

Efortul unitar echivalent se poate calcula cu relația:

$$\sigma_{ech} = \sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2 - \sigma_1 \sigma_2}, \tag{41}$$

iar coeficientul de concentrare:

$$\alpha_{ech} = \sigma_{ech} / \sigma_{ech}^{(p_c)} \tag{42}$$

unde:

$$\sigma_{ech}^{(p_c)} = \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot \frac{p_c r_{im}}{\delta_c}. \tag{43}$$

Geometria învelișului nervurat este acceptată atunci cînd $\sigma_{ech} \leqslant \sigma_a$.

3. Exemplificare

Pentru a exemplifica rezultatele teoretice obținute anterior se consideră un recipient cu următoarele caracteristici geometrice și funcționale: $r_{im} = 500$ mm; $\delta_c = 16$ mm; $h_f = 55$ mm; $r_{ig} = 521{,}5$ mm; $r_{eg} = 551{,}5$ mm; $r_s = 575$ mm; $r_{ef} = 612{,}5$ mm; $l = 120$ mm; $l_1 = 15$ mm; $t = 10{,}5$ mm; $\delta_n = 16$ mm; $n = 40$ bucăți; $t_r = 20°C$; $p_c = 25$ daN/cm². În cadrul I.i.T.P.Ch. a fost realizat un program de calcul ce permite determinarea eforturilor de legătură în secțiunile alese. Pentru cazul considerat s-au utilizat 12 noduri rezultînd, deci, 12 eforturi tăietoare și 12 momente încovoietoare, ale căror valori sînt indicate în tabelul 1. Se remarcă din analiza acestor date o puternică amortizare a intensității eforturilor de legătură pe măsura depărtării de zona de îmbinare a inelului flanșei cu partea nervurată. Această amortizare este condiționată, în primul rînd, de forma teșită a nervurilor.

Tabelul 1

VALORILE EFORTURILOR DE LEGĂTURĂ

Nodul	P_{oj}, daN/cm	M_{oj}, daNcm/cm
0—1	72,3	6244,9
1—2	−135,6	4284,8
2—3	124,9	3358,4
3—4	−104,4	2708,7
4—5	83,4	2170,2
5—6	−63,9	1706,3
6—7	46,4	1306,4
7—8	−31,0	965,81
8—9	17,9	680,99
9—10	−7,4	448,72
10—11	−0,6	263,10
11—12	9,1	112,67

$j = 1, 2, \ldots, 12$

Folosind valorile P_{012} și M_{012} rezultă eforturile unitare:

— la fibra interioară:

$\sigma_1^i = 133$ daN/cm²; $\sigma_2^i = 652$ daN/cm²; $\sigma_{ech}^i = 597$ daN/cm²;

— la fibra exterioară:

$\sigma_1^e = 661$ daN/cm²; $\sigma_2^e = 810$ daN/cm²; $\sigma_{ech}^e = 747$ daN/cm², respectiv coeficienții de concentrare ($\sigma_{ech}^{(p_c)} = 688$ daN/cm²):

— la fibra interioară: $\alpha_{ech}^i = 0{,}868$;

— la fibra exterioară: $\alpha_{ech}^e = 1{,}086$.

Prin măsurări electrotensometrice efectuate pe modelul de recipient sub presiune ale cărei dimensiuni au fost indicate mai sus s-au determinat, la coada nervurii cu lungimea de 120 mm, coeficienți de concentrare cu valori cuprinse între 0,880 și 0,943. Rezultă, în această situație, o eroare, între valorile calculate ale coeficienților de concentrare și cele determinate experimental, cuprinsă între 13 și 18%.

4. Concluzii

S-a prezentat o metodă de calcul originală pentru evaluarea stării de solicitare în zona de separare a părții cu nervuri teșite de mantaua cilindrică, netedă. Metoda expusă permite, totodată, determinarea eforturilor de legătură în orice secțiune a construcției de flanșe cu nervuri. Se remarcă, în continuare, faptul că flanșele cu nervuri teșite, ce pot înlocui cu suficiente garanții flanșele cu gît, indicate pentru condițiile funcționale respective, nu introduc, practic, concentrare de eforturi unitare în zona cea mai periclitată (coada nervurii).

Comparîndu-se rezultatele teoretice cu datele experimentale se obține o concordanță bună, fapt ce recomandă utilizarea cu siguranță deplină în exploatare a acestei construcții.

Notații

P_s — sarcina care încarcă șuruburile;
r_{im} — raza interioară a mantalei cilindrice;
p_c — presiunea interioară de calcul;
c_g — coeficient de reducere a lățimii garniturii de etanșare;
m — coeficient de multiplicare a presiunii de strivire a garniturii de etanșare;
r_{ig}, r_{eg} — raza interioară, respectiv exterioară, a garniturii de etanșare;
β_{ig}, β_{eg} — coeficienți de lățime, calculați cu relațiile (3);
k_1, k_2, k_3, k_e — coeficienți care țin seamă de geometria garniturii de etanșare și materialul de construcție al acesteia, calculați cu relațiile (7) — (9), (2);
P_1, P_2, P_3 — sarcini care încarcă inelul flanșei conform figurii 2;
m_g — moment încovoietor pentru deformarea elastică a garniturii de etanșare;
E_g modulul de elasticitate al garniturii de etanșare;
h_g — grosimea garniturii de etanșare;
m_s — moment încovoietor al șuruburilor;
n — numărul șuruburilor, egal cu numărul nervurilor;
E_s — modulul de elasticitate al materialului de construcție al șuruburilor;
d_s — diametrul șuruburilor;
l_s — lungimea șuruburilor;
r_s^* — raza de calcul (relația (14)) a circumferinței de montaj a șuruburilor;

r_g — raza găurilor pentru şuruburi;
r_{ef} — raza exterioară a inelului flanşei;
k_{mi} — coeficienţi de echivalenţă calculaţi cu expresiile (16) — (19) ($i = 1, 2, 3, 4$);
$k_\beta^{(s)}$ — coeficient de corecţie;
r_{em} — raza exterioară a mantalei cilindrice;
E_f — modulul de elasticitate a materialului de construcţie a inelului flanşei;
r_o — raza fibrei neutre a inelului flanşei;
P_{oj} — sarcini de legătură — forţe tăietoare ($j = 1 \ldots n$);
M_{oj} — sarcini de legătură — momente încovoietoare ($j = 1 \ldots n$);
β_j, γ_j — coeficienţi de amortizare ($j = 1 \ldots n - 1$);
r_{mc} — raza suprafeţei mediane a mantalei;
$^{(i)}r_{on}$ — raza suprafeţei mediane a invelişului nervurat i;
k_c — coeficient de amortizare caracteristic mantalei cilindrice;
D_c — rigiditatea cilindrică la încovoiere a mantalei;
$^{(j)}M_{\bar{P}_1}$ — moment de încovoiere ($j = 1 \ldots n$);
$w_{f(r=^{(1)}r_{on})}$ — deplasarea radială a inelului flanşei, corespunzătoare razei $^{(1)}r_{on}$;
$^{(i)}w_n$ — deplasarea radială a elementului finit i;
T_n — forţă inelară;
α_1 — coeficient de intensificare meridional, exprimat ca raport între efortul unitar meridional total calculat cu relaţia (34) şi efortul unitar meridional dezvoltat sub acţiunea presiunii interioare, determinat cu formula:

$$\sigma_1^{(p_c)} = \frac{p_c r_{im}}{2\delta_c}; \qquad (44)$$

α_2 — coeficient de intensificare circumferenţial, exprimat ca raport între efortul unitar inelar total calculat cu relaţia (35) şi efortul unitar inelar dezvoltat sub acţiunea presiunii interioare, determinat cu formula:

$$\sigma_2^{(p_c)} = \frac{p_c r_{im}}{\delta_c}. \qquad (45)$$

Bibliografie

1. Laşcinskii, A. A., Tolcinskii, P. A., Osnovî konstruirovaniia i rasceta himiceskoi apparaturî, Maşinostroenie, Leningrad, 1970.
2. Iatan, I. R., Renert, M., Calculul şi construcţia flanşelor cu nervuri, Buletinul I.P.B., nr. 2, 1978, p. 157—166.
3. Birgher, A. I., Kruglie plastinki i obolociki vraşceniia, Moskva, 1961.
4. Iatan, I. R., Renert, M., Contribuţii la calculul flanşelor cu nervuri (manuscris).

recenzie

K. CAMMANN: Das Arbeiten mit ionenselektiven Elektroden. Zweite, überarbeitete und erweiterte Auflage. **Lucrul cu electrozi ion-selectivi.** Ediţia a doua revăzută şi adăugită. Ed. Springer, Berlin-Heidelberg-New York, 1977, 227 pag.

Volumul XIII din seria de lucrări intitulate „Îndrumare pentru practica în laboratoarele de chimie" ce apar în editura Springer tratează unul dintre cele mai moderne domenii ale chimiei analitice şi anume cel al electrozilor ion-selectivi, domeniu care cunoaşte în prezent o dezvoltare vertiginoasă datorită modului simplu de efectuare a analizelor şi datorită posibilităţilor de automatizare oferite de aceşti sensori electrochimici.

În introducere este dată, pe baza sistemului periodic al elementelor, o privire de ansamblu asupra ionilor ce pot fi pînă în prezent determinaţi cu ajutorul electrozilor ion-selectivi. Se arată că numărul cationilor şi anionilor pentru care aceşti electrozi prezintă un răspuns direct mai mult sau mai puţin specific se ridică la aproximativ 30 şi că la aceştia se adaugă o serie de ioni ce pot fi determinaţi indirect prin intermediul unor reacţii de complexare, precipitare sau biochimice, precum şi faptul că se pot determina direct, cu ajutorul unor electrozi modificaţi şi gaze ca NH_3, CO_2, NO_2, SO_2 sau compuşi organici ca aminoacizi, amigdalină, colesterol, uree, penicilină, etc.

În primul capitol sînt expuse principiile de bază ale potenţiometriei fiind arătate procesele ce au loc la electrozi, ecuaţia lui Nernst, modul cum ionii determină potenţialul de electrod şi materialele ion-selective utilizate în construcţia electrozilor. În final este definit coeficientul de selectivitate ca o măsură cantitativă a selectivităţii electrozilor. Al doilea capitol, întitulat „Măsurarea potenţialului de electrod" descrie în primul rînd electrodul standard de hidrogen ca electrod de referinţă primar, fiind date atît obţinerea, cît şi proprietăţile sale. Se discută apoi pe larg problemele legate de potenţialul de difuziune şi electrolitul suport urmate de prezentarea celor mai importanţi electrozi de referinţă secundari şi anume a electrozilor: Ag/AgCl; (Pt)Hg, Tl/TlCl şi (Pt)Hg/Hg_2C_2.

Subiectul propriu-zis al volumului este tratat începînd cu capitolul al treilea intitulat „Electrozi ion-selectivi" în care se arată mai întîi principiile constructive generale pentru astfel de electrozi şi se prezintă apoi amănunţit diferitele clase de electrozi ion-selectivi. Se începe cu electrozii cu membrană de sticlă pentru ionii metalelor alcaline, precum şi NH_4^+, NR_4^+, Ag^+ şi Tl^+. Urmează electrozii cu membrană solidă omogenă pentru Ag^+, Cd^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, S^{2-}, F^-, Cl^-, Br^-, I^-, SCN^- şi CN^- şi electrozii cu membrană solidă heterogenă pentru Ag^+, Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, SCN^- şi S^{2-}. Prezentarea continuă cu electrozii cu membrană lichidă pentru Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, NH_4^+, Ca^{2+}, Cl^-, ClO_4^-, NO_3^-, BF_4^-, etc., apoi sensorii de gaze pentru CO_2, NH_3, SO_2, NO_2, HF, H_2S, HCN, etc. şi bio-sensorii bazaţi pe reacţii enzimatice. La fiecare clasă de electrozi se dau principiul, construcţia, proprietăţile şi manipularea electrozilor, precum şi pregătirea probe-de analizat.

În capitolul 4 se face o descriere a tehnicii de măsurare utilizate în cadrul determinărilor potenţiometrice cu electrozi ion-selectivi. Se prezintă schema electrică echivalentă a celulei electrochimice, modul cum se efectuează măsurarea forţei electromotoare şi se fac aprecieri cu privire la alegerea aparatelor de măsurare a forţei electromotoare şi proprietăţilor amplificatoarelor electrometrice utilizate în acest scop.

Tehnicile de analiză ce se utilizează în cadrul măsurătorilor cu electrozi ion-selectivi sînt tratate în capitolul 5. Se descrie metoda curbelor de etalonare, citirea directă prin intermediul scalei de *p*H sau *p*Ion a aparatului de măsură, metodele de titrare pentru determinarea concentraţiei unor substanţe, determinări de concentraţie cu ajutorul unui adaos standard etc.

În ultimul capitol se dau o serie de exemple de aplicaţii ale electrozilor ion-selectivi în fiziologie, biologie şi medicină, precum şi la măsurători continue în industrie şi cercetarea mediului înconjurător.

Textul este însoţit de 7 anexe, prima dintre ele întitulată „Concentraţie, activitate şi coeficient de activitate" cuprinzînd o succintă prezentare teoretică a acestor mărimi şi a relaţiilor dintre ele în funcţie de tăria ionică a soluţiilor. În anexa 2 se dă sub formă de tabele variaţia cu temperatura a potenţialului electrozilor de referinţă iar anexele 3—7 cuprind tabele necesare prelucrării rezultatelor experimentale în cazul aplicării diferitelor variante ale metodei adaosurilor prezentate în capitolul 5. Se poate afirma că materialul cuprins în volum depăşeşte cadrul unui simplu îndrumar pentru laborator fiind descrise atît bazele teoretice cît şi cercetări recente, publicate în literatura de specialitate cu privire la noi tipuri de electrozi ion-selectivi şi la utilizarea acestora în cele mai diverse domenii. În acest fel cartea se adresează atît celor ce doresc să aplice electrozii ion-selectivi pentru analizele curente din laboratoarele industriale, biochimice etc., cît şi celor ce lucrează în laboratoarele de cercetare prin faptul că reprezintă o sinteză clară, concisă şi bine organizată a datelor din literatură, lucru ilustrat şi de cele 447 de trimiteri bibliografice la zi care însoţesc textul.

I. C. CIUREA

* * *

scurte comunicări

NICULAE I. IONESCU şi ANCA NICOLAU

Influenţa dopării cu iod asupra conductibilităţii de întuneric a ftalocianinei de cupru

Doparea semiconductorilor organici cu substanţe acceptoare sau donoare de electroni constituie una dintre metodele de influenţare a proprietăţilor lor electrice.
În această notă se arată modul în care iodul influenţează conductibilitatea de întuneric a ftalocianinei de cupru (Cu-Phc).

Partea experimentală

S-a utilizat o instalaţie de vid înalt (10^{-6} torr) obişnuită. Celula de lucru este făcută din sticlă, după un model al lui E l e y [1], care a fost însă modificat. Astfel electrozii (figura 1) au fost confecţionaţi din bară de cupru electrolitic, fiind izolaţi între ei cu o bară de teflon. Mobilitatea lor este asigurată cu ajutorul unor şuruburi şi al unor arcuri, care permit în mod controlat, modificarea distanţei dintre electrozi. Pentru a se realiza un contact cît mai bun între electrozi şi pastila de ftalocianină, electrozii au fost lustruiţi, prin rectificare şi apoi argintaţi. Pentru eliminarea curenţilor paraziţi, bara de teflon este argintată pe mijloc ceea ce permite punerea ei în legătură cu pămîntul. De asemenea, în celulă, în jurul electrozilor se află un ecran de nichel, pus în legătură cu pămîntul. Pulberea de β-Cu-Phc (Th. Schuchardt şi BASF) a fost purificată prin sublimare în vid (10^{-5} torr) într-o altă instalaţie [2]. Pulberea de β-Cu-Phc astfel purificată s-a mojarat în amestec cu cristalele de iod purificat, experienţele fiind făcute cu pulbere de aceeaşi granulaţie.
Presarea pulberii s-a făcut cu o presă hidraulică la o presiune de 150 kgf/cm^2 într-o matriţă vidată la aproximativ 10^{-2} torr.
Temperatura a fost măsurată lîngă pastilă cu un termocuplu cupru-constantan iar în afara celulei cu termometre. S-a lucrat la temperaturi cuprinse între 24—162°C pentru β-Cu-Phc şi 5—58°C pentru β-Cu-Phc dopată cu iod.
Măsurarea curentului electric s-a făcut cu un electrometru Keithley 610 CR şi cu o sursă de tensiune continuă TR-9101. Curentul care trece prin suportul de teflon nu a putut fi măsurat fiind mai mic de 10^{-14}A, limita de detecţie a instrumentului.

Rezultate şi discuţii

În domeniul de cîmp aplicat electrozilor de 0—3000 V/cm şi în vid înaintat atît β-Cu-Phc cît şi β-Cu-Phc dopată cu iod s-au comportat conform legii lui Ohm indiferent de temperatură.

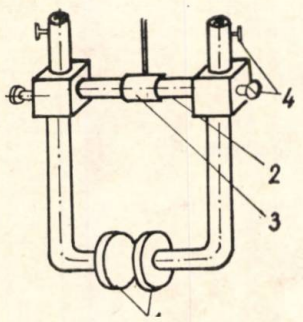


Fig. 1. Sistemul de prindere a pastilei de ftalocianină:
1 — electrozi de cupru; *2* — bară de teflon; *3* — sistemul de punere în legătură cu pămîntul a barei de teflon; *4* — şuruburi pentru fixarea electrozilor.

Conductibilitatea de întuneric σ_i a β-Cu-Phc ca şi cea a β-Cu-Phc dopată cu iod verifică relaţia:

$$\sigma_i = \sigma_o \exp(-\Delta E/2\,kT) \qquad (1)$$

unde ΔE este energie de activare termică a conductibilităţii de întuneric, σ_o o constantă iar restul mărimilor au semnificaţiile cunoscute.
Din reprezentarea grafică log σ_i în raport cu $1/T$ se obţine mărimea ΔE (figura 2). Rezultatele obţinute sînt redate în tabelul 1. Valoarea pentru ΔE la β-Cu-Phc este in bună concordanţă cu datele de literatură [3]. Totodată se observă că valoarea energiei de activare termică a conductibilităţii depinde de gradul de puritate al substanţei.
Doparea cu iod duce la o scădere a energiei de activare, scădere care este mai accentuată pentru concentraţia mai mare a dopantului. O comportare similară a fost găsită la sistemul Cu—Phc/*o*-Cloranil [4].
În acelaşi timp, conductibilitatea la 24°C, σ_{24}, are o comportare inversă şi anume creşte cu creşterea concentraţiei de dopant, după cum reiese din tabelul 1.

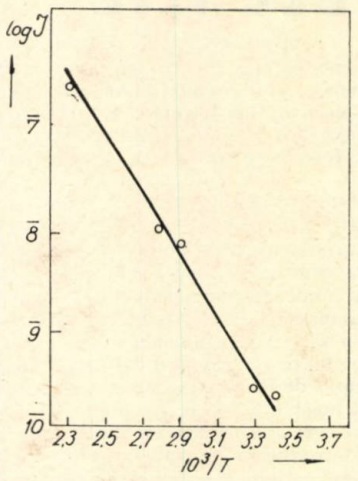


Fig. 2. Dependenţa de temperatură a conductibilităţii de întuneric a β-Cu-Phc.

Tabelul 1

VALORILE MĂRIMILOR ΔE ŞI σ_{24}

Substanţa utilizată	ΔE, eV	σ_{24}, Ω^{-1}. cm^{-1}
β-Cu-Phc nepurificată (produs comercial)	0,93	—
β-Cu-Phc odată purificată	1,24	—
β-Cu-Phc de două ori purificată	1,65	$0{,}265 \times 10^{-13}$
β-Cu-Phc de două ori purificată, dopată cu I_2 la un raport molar $n_{I_2}/n_{Phc} = 7{,}4 \cdot 10^{-2}$	1,17	$0{,}121 \times 10^{-11}$
β-Cu-Phc de două ori purificată, dopată cu I_2 la un raport molar $n_{I_2}/n_{Phc} = 3{,}3 \cdot 10^{-1}$	0,81	$0{,}526 \times 10^{-7}$

Dependența dintre σ_i și concentrația dopantului C este dată de relația [5]:

$$\sigma_i = \alpha C^{\gamma} \qquad (2)$$

unde α și γ sînt constante. Introducînd în această formulă valorile pentru σ_{24} din tabelul 1 se obține pentru γ valoarea de 8,1 ceea ce dovedește sensibilitatea deosebită a mărimii σ_{24} la dopare. Datele din tabelul 1 arată totodată că o moleculă de iod poate influența pînă la 10^2 molecule de β-Cu—Phc, deci conductibilitatea de întuneric a β-Cu—Phc este sensibilă la doparea cu iod.

Concluzii

S-a pus la punct o celulă pentru măsurarea conductibilității de întuneric a unor semiconductori organici de tipul ftalocianinelor.
Doparea cu iod influențează conductibilitatea de întuneric a β-Cu—Phc.

Bibliografie

1. Beales, K. J., Eley, D. D., Hazeldine, D. J., și Palmer, T. F., în Katalyse an Phthalocyaninen, ed. H. Kropf și F. Steinbach, G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1973, p. 1.
2. Ionescu, N. I., Schuster, R. H., Trestianu, D., și Mihăilescu, A., Z Chem. (Leipzig), **15**, 1975, p. 496.
3. Kaufhold, J., și Hauffe, K., Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **69**, 1965, p. 168.
4. Meier, H., Albrecht, W., și Tschirwitz, U., Ber Bunsenges. Phys. Chem., **73**, 1969, p. 795.
5. Meier, H., Organic Semiconductors, Verlag Chemie, Weinheim, 1974, p. 405.

GHEORGHE BALICA și HORIA PÂRVĂNESCU

O nouă metodă de dozare spectrofotometrică a vitaminei K3 (Menadiona)

Vitamina K_3 sau menadiona se utilizează frecvent în terapie, ca medicament cu acțiune antihemoragică. Literatura de specialitate menționează diverse metode de determinare a vitaminei K_3: metode chimice [1—3] și fizico-chimice [4—10]. Relativ recent, în literatura de specialitate se menționează și dozarea spectrofotometrică a menadionei cu cisteină în etanol apos [11] sau cu acid mercaptoacetic [12], precum și dozarea cu acetilacetonă și acid dietilmalonic [13]. Cu toate acestea, aplicarea acestor metode necesită atît aparatură (polarografe, potențiometre, cromatografe etc.), cît și reactivi greu accesibili, fiind astfel necesară cercetarea unor noi metode de dozare a menadionei.
În acest scop autorii au cercetat reacția de culoare care se obține între menadionă și hidrazida acidului izonicotinic în mediu de amoniac, cînd se obține, probabil, hidrazona corespunzătoare, de culoare galben-verde, susceptibilă pentru dozarea spectrofotometrică. Ca reactivi sînt necesari hidrazida acidului izonicotinic soluție apoasă 0,5%; NH_3, 25%; soluție-standard (etalon) de menadionă în etalon, obținută prin cîntărire cu titrul de 100 μg/ml.

Modul de lucru

Într-o eprubetă se pipetează 0,5 ml soluție de menadionă, 1 ml soluție de hidrazidă a acidului izonicotinic și 1 ml NH_3 25%. Se încălzește în baia de apă timp de 3 min. Se răcește sub jet de apă și se aduce la un volum de 3 ml cu apă distilată. Se omogenizează bine.
S-a studiat variația extincției în funcție de timp cu un spectrofotometru „Spekol" Zeiss Jena, la $\lambda = 600$ nm (cuva = 1 cm), cînd valoarea extincției a rămas constantă după 10 min.
În mod asemănător s-a studiat variația extincției în funcție de lungimea de undă (lambda) între $\lambda = 350$ și 850 nm și a prezentat unul dintre maximele extincției la lambda $\lambda = 500$—650 nm. (fig. 1).
S-a verificat variația extincției în funcție de concentrație și s-a întocmit curba-etalon reprezentată în figura 2. Se constată că legea Lambert-Beer are domeniul de valabilitate cuprins între limitele 200 și 600 μg/ml menadionă. Pe o soluție-standard (etalon) de menadionă s-a efectuat un număr de cîteva dozări spectrofotometrice. Rezultatele analitice și prelucrarea datelor statistice sînt prezentate în tabelul 1 [14].

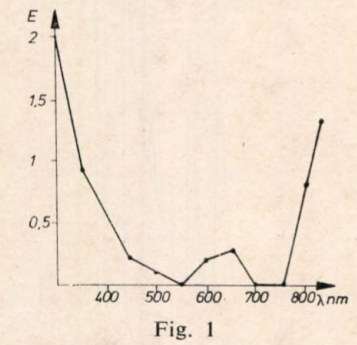


Fig. 1

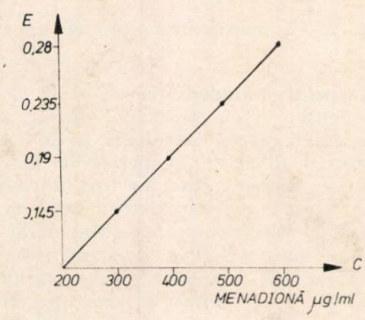


Fig. 2

Calcul

$$\mu g \text{ vitamină } K_3 \text{ (Menadionă)} = \frac{200\,E - 2}{0{,}09}$$

unde:

$$E = Ep - E_M$$

Ep fiind extincția probei;
E_M — extincția martorului.

Concluzii

S-a stabilit o nouă metodă de dozare spectrofotometrică a vitaminei K_3 (Menadionei) pe baza reacției de culoare cu hidrazida acidului izonicotinic și amoniac sol. 25%, cînd se obține un compus de culoare galbenă-verde. S-a verificat legea Lambert-Beer pe intervalul de 200—600 μg/ml vitamină K_3. Din prelucrarea

Tabelul 1

Nr. crt.	A, μg	Xi, μg	$\overline{Xi}$, μg	$\overline{Xi} - Xi$, μg	S	$S\,\overline{X}$	t, $p = 95\%$	t, EXP	ε	Rezultat μg
1	400	400	395,53	+4,47	6,09	2,64	2,78	1,69	7,33	395,53 ± 7,33
2	—	400	—	+4,47	—	—	—	—	—	—
3	—	400	—	+4,47	—	—	—	—	—	—
4	—	388,88	—	+6,65	—	—	—	—	—	—
5	—	388,88	—	+6,65	—	—	—	—	—	—

datelor experimentale reiese faptul că metoda este exactă.
De asemenea, prezintă avantajul că tehnica de lucru este comodă, rapidă și folosește reactivi ușor accesibili; HIN și amoniac 25%.

Bibliografie

1. Strohecker, R. și Henning, H. Vitamin. Bestimungen, Verlag Chemie GMBH. — Weineim / Bergstr. 1963, p. 318
2. * * * The National Formulary 15th. ed. American Pharmaceutical Association Washington D.C. 1970, p. 405.
3. Haleţchii, M. A. Chimie farmaceutică (lb. rusă). Leningrad 1966, p. 654.
4. Bandelin, J. F., și Pankratz, R. E. Drugs. Standards, **57**, **36**, (1959)
5. Menotti, R.A., Ind Eng. Chem. Anal. Edit. **14**, 1942, p. 418.
6. Novelli, A. Science, **93**, 1941, p. 358.
7. Koetsveld, V. E. Rec. Trav. Chim. nr. 69, 1950, p. B 1217.
8. Baloescu, C. și Sterescu, M. Metode spectrofotometrice de absorbție aplicate la controlul medicamentelor, Ed. medicală, București, 1975, p. 98.
9. Manzur, Ul., Haque Hasim. Assay of Vitaminis in Pharmaceutical Preparations, John Wiley, Sons, London-New York-Sidney-Toronto, 1972, p. 341.
10. Patriarche, J. G. și Lingane, J. J. Anal. Chim. Acta. **49**, 1970, p. 241.
11. Hayakawa, Y. J. Pharm. Soc. Japan. **94**, 1974, p. 1070.
12. Hayakawa, Y. și Takamura K. J. J. Pharm. Soc. Japan, **95**, 1975, p. 1292.
13. Hassan, S. Abd. Ed. Fattah, Z. Analyt. Chem. 1975, p. 115.
14. Liteanu, C. Chimie analitică cantitativă — Volumetria. Ed. a V-a Ed. didactică și pedagogică, București, 1969, p. 23.

ILEANA IOSIF, MELANIA BOZEȘANU și NICULAE I. IONESCU

Metodă gaz-cromatografică de analiză a produșilor reacției de oxidare selectivă a izobutenei

Identificarea precisă a produselor de oxidare selectivă a izobutenei este esențială pentru determinarea parametrilor cinetici ai reacției. Metodele gaz-cromatografice cunoscute prezintă fie inconvenientul de a nu se obține o analiză

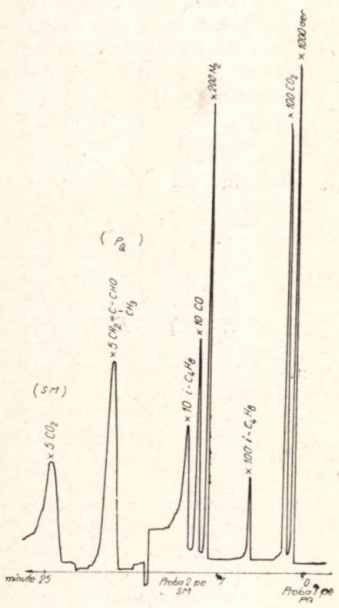


Fig. 1. Cromatograma amestecului gazos:
P_Q — Porapak Q; SM — site moleculare.

completă a produselor de reacție [1], fie de a se utiliza mai multe coloane cromatografice [2].
În această lucrare se descrie o metodă gaz-cromatografică simplă pentru analiza completă a produselor de reacție rezultați din oxidarea selectivă a izobutenei la metacroleină, folosind aerul ca agent de oxidare.

Partea experimentală

Izobutena de proveniență Gerling Holz Co din (Hamburg, R.F.G.) a avut o puritate de 99,5%. Produsele de reacție obținute din oxidarea selectivă a izobutenei la metacroleină au fost răcite la

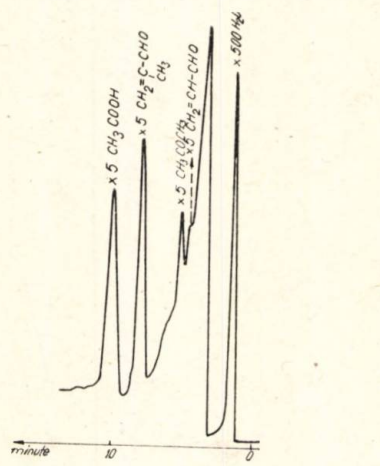


Fig. 2. Cromatograma soluției apoase.

0°C pentru condensarea apei. În acest condensat se găsesc: metacroleină, acetonă, acid acetic, acroleină și, în unele cazuri, acid acrilic și metacrilic. Gazele rămase necondensate au fost introduse cu ajutorul unui robinet cu șase căi în coloanele cromatografice. S-a lucrat cu un cromatograf Pye Unicam 104, cu detector de conductibilitate termică, utilizînd hidrogenul ca gaz purtător. Cele două coloane cromatografice folosite în paralel, una cu o lungime de 1,5 m, iar cealaltă, de 3 m, au fost umplute prima cu site moleculare de 5 Å iar cealaltă cu Porapak Q 80—100 mesh. Temperatura coloanelor a fost de 150°C la analiza produselor de reacție gazoase și de 180°C la analiza produselor de reacție lichide. Debitul de hidrogen a fost de 60 ml/min iar curentul de alimentare al detectorului de 200 mA pentru gaze și de 220 mA pentru lichide.

Rezultate și discuții

Separarea produselor de reacție gazoase necondensate este arătată în figura 1. Pe coloana de Porapak Q se separă aerul, bioxidul de carbon, izobutena nereacționată și metacroleina necondensată. Pe coloana de site moleculare se separă oxigenul, azotul, oxidul de carbon izobutena nereacționată și bioxidul de carbon.
Soluția apoasă obținută prin condensare se analizează tot pe coloana de Porapak Q, la 180°C și la același debit de hidrogen ca mai înainte. O astfel de cromatogramă este redată în figura 2. Durata unei analize este de 35 de minute.
Separarea acidului acrilic de acidul metacrilic se face tot pe coloana de Porapak Q, la temperatura de 200°C, cu același debit de hidrogen, la un curent de alimentare al detectorului de 240 mA. Cromatograma amestecului de acid acrilic și metacrilic este redată în figura 3. Identificarea calitativă a componenților s-a făcut prin compararea timpilor de retenție ai componentelor din amestecul de reacție cu timpii de retenție ai acelorași componente din amestecuri sintetice. Determinările cantitative s-au efectuat prin etalonări pentru fiecare compo-

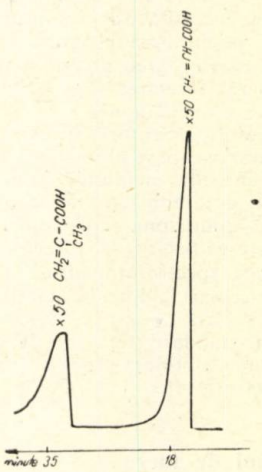


Fig. 3. Separarea amestecului de acid acrilic și metacrilic.

nent în parte, utilizînd reactivi preparați în mod special pentru a avea o puritate corespunzătoare.
În concluzie, analiza produselor de reacție la oxidarea selectivă a izobutenei poate fi realizată în bune condiții prin metoda gaz-cromatografică, pe coloane de site moleculare de 5 Å și Porapak Q.

Bibliografie

1. Jizvnevschi, V. M., Fedevici, E. V., și Tolopko, D. K., Zhur. priklad. Khim., **44**, 1971, p. 846.
2. Tichy, J., Zawodsky, P., și Ianko, I., Collect. Czech. Chem. **37**, 1972, p. 2954.

noutăți pe meridiane

conjunctură economică

Tendințe și perspective în fabricarea sulfurii de carbon

Sulfura de carbon se poate fabrica din sulf și cocs prin două procedee principale: cu ajutorul retortelor sau electrotermic. În procedeul cu retorte, care în ultimii ani a fost practic abandonat în majoritatea țărilor industrializate, sulful topit este introdus într-o retortă încălzită din exterior cu ajutorul gazelor sau al electricității, unde este vaporizat și supraîncălzit. Vaporii de sulf sînt trecuți printr-un reactor umplut cu cocs, unde are loc formarea sulfurii de carbon la temperaturi variind între 850 și 900°C. Pentru obținerea unei tone de sulfură de carbon se consumă în medie o tonă de sulf. Principalul dezavantaj al acestui procedeu constă în capacitatea mică de producție a unei retorte, pentru obținerea unei producții de 10 000 t/an fiind necesare mai multe retorte. Procedeul mai este folosit în țările în curs de dezvoltare, în care, pentru acoperirea necesităților locale, sînt necesare capacități de producție relativ mici.

În procedeul electrotermic, încălzirea reactanților are loc folosind cocsul drept element de rezistență. Prin utilizarea procedeului electrotermic se poate reduce consumul specific de sulf pe tona de sulfură de carbon, și se pot realiza linii tehnologice de capacități mai mari decît prin procedeul cu retorte.

În ultimii douăzeci și cinci de ani, în țările care dispun de surse de gaze naturale s-a folosit un procedeu catalitic în care sulfura de carbon se obține prin reacția dintre gazul metan și vaporii de sulf. Drept catalizator se folosește, de obicei, silicagelul. În comparație cu procedeele enumerate acest procedeu este mai eficient și de aceea este răspîndit în țările din vestul Europei și din America de Nord, care dispun de gaze naturale.

În ultimii ani, consumul de sulfură de carbon a scăzut în țările capitaliste ca urmare a scăderii consumului de mătase artificială. Astfel, între anii 1973 și 1976, consumul de sulf pentru sulfura de carbon a scăzut cu peste 20%, iar ponderea consumului de sulf destinat fabricării sulfurii de carbon, din consumul total de sulf destinat altor consumatori decît acidul sulfuric, a scăzut în aceleași țări de la 23%, în 1973, la 9%, în 1976.

Cu toate că, capacitățile de producție instalate nu au variat sensibil între anii 1967 și 1977, a avut loc o modificare importantă a structurii instalațiilor folosite. În majoritatea țărilor industrializate procedeul cu retorte a fost înlocuit cu cel cu gaz metan, realizîndu-se astfel instalații de capacități mari, care nu sînt integral folosite.

Consumul de sulf destinat fabricării sulfurii de carbon în țările capitaliste a crescut de la 826 000 t în 1967 la 923 000 t în 1973, scăzînd apoi la 729 000 t în anul 1976. În țările în curs de dezvoltare au rămas în funcțiune instalații cu retorte de capacități mici. Astfel, în India se produc anual 40 000 t sulfură de carbon în 11 instalații, în timp ce în Franța o singură instalație dispune de o capacitate de producție de 120 000 t/an.

Ca la orice produs intermediar, și în cazul sulfurii de carbon, producția este determinată de cererile de produse finite în care aceasta este folosită. Sulfura de carbon este folosită la fabricarea xantaților și a xantidelor, care la rîndul lor sînt produse intermediare în fabricarea viscozei, a celofanului și a celulozei expandate. Xantații sînt, de asemenea, folosiți ca agenți de flotație în industria de preparare a minereurilor, la fabricarea tetraclorurii de carbon, precum și la fabricarea unor fumiganți și erbicide. În țările capitaliste capacitatea de producție totală instalată este de 1 108 000 t/an sulfură de carbon și este realizată în 50 de instalații. Din aceasta, țările vest-europene dispun de o capacitate instalată de 465 000 t/an și, respectiv, 10 instalații, America de Nord de 413 000 t/an, cu 7 instalații, America de Sud, de 70 000 t/an, cu 11 instalații, Asia, de 142 000 t/an, cu 19 instalații, Africa, de 9000 t/an, cu 2 instalații și Australia, de aceeași capacitate instalată într-o singură instalație.

Față de capacitățile instalate enumerate este de menționat următoarea evoluție a consumului de sulfură de carbon:

— în țările vest-europene, consumul a scăzut de la 374 000 t în 1973 la 315 000 t în anul 1976, iar în America de Nord, de la 327 000 t în 1973 la 245 000 t în 1976;

— în Asia, consumul a scăzut de la 160 000 t în 1973 la 116 000 t în 1976, în Africa, de la 374 000 t în 1973 la 315 000 t în 1976, iar în Australia, de la 4000 la 1000 t, în aceeași perioadă. În Africa, consumul s-a menținut constant la 6 000 t/an de-a lungul întregii perioade.

Față de o capacitate totală de producție instalată în țările capitaliste de 1 108 000 t/an, o producție totală de 729 000 t/an realizată în 1976 reprezintă un grad de utilizare a capacităților de sub 70%.

Scăderea consumului de sulfură de carbon, în special în țările vest-europene, nord-americane și în Japonia, se datorește înlocuirii treptate a fibrelor celulozice artificiale cu fibre sintetice, datorită ieftinirii acestora din urmă și creșterii prețului celulozei, iar în S.U.A., în mod expres, datorită legislației foarte severe privind protecția mediului înconjurător la fabricile de viscoză.

Aceste fenomene se reflectă și în evoluția producției de fibre celulozice artificiale. Astfel, în țările vest-europene producția acestora a scăzut de la 1 097 000 t în anul 1970 la 826 000 t în 1976, iar în America de Nord, de la 658 000 t în 1970 la 412 000 t în anul 1976. În același interval, consumul acestor produse a scăzut în Japonia de la 492 000 la 360 000 t/an, iar în restul Asiei, a crescut de la 166 000 la 241 000 t/an. În Africa, consumul acestor produse a scăzut de la 12 000 t în 1970 la 10 000 t în 1976, iar în America de Sud, a crescut de la 113 000 t la 115 000 t, în aceeași perioadă.

Țările vest-europene își asigură producția de sulfură de carbon de la cinci mari producători.

În Franța, compania Rhône-Poulenc și-a extins capacitatea de producție a instalației de la Roche de Condrieu în anul 1972 de la 85 000 la 120 000 t/an, închizîndu-se cu acest prilej ultimele instalații cu retorte. Aceeași companie a pus în funcțiune o instalație de 60 000 t/an în Belgia, în anul 1973. În R. F. Germania, instalația de la Wiedenpesch și-a mărit capacitatea de producție în anul 1971 de la 72 000 la 82 000 t iar Snia Viscosa, Italia, și-a mărit în același an capacitatea de producție de la 42 000 la 74 000 t. Anglia deține o singură instalație de sulfură de carbon cu o capacitate de producție de 81 000 t/an, alte două instalații de mică capacitate, funcționînd prin procedeul cu retorte au fost dezafectate încă din anul 1967.

În ultimii zece ani, au fost scoase din funcțiune instalațiile de sulfură de carbon în Norvegia, Finlanda, Austria și Suedia, iar în Elveția producția a încetat în anul 1966 și nu a fost încă reluată. Ca urmare a acestei situații, în ultimii zece ani, au fost dezafectate în țările vest-europene instalații cu o capacitate totală de producție de 100 000 t/an, datorită faptului că procedeele folosite au devenit necompetitive, iar desfacerea producției a devenit din ce în ce mai dificilă. Singura instalație încă în funcțiune, folosind procedeul cu retorte, se află în Portugalia.

Dezafectarea unor instalații de sulfură de carbon, devenite ineficiente în numeroase țări, a mărit volumul comerțului internațional de sulfură de carbon între țările vest-europene. Astfel, Austria importă anual circa 15 000 t din Franța și 8 000 t din R.F. Germania, iar Elveția importă circa 2000 t/an din Franța. R.S.F. Iugoslavia importă din Franța anual 10 000 t, iar Cehoslovacia, 7000 t.

În Polonia se va pune în funcțiune o instalație modernă de fabricare a sulfurii de carbon cu o capacitate de producție de 200 000 t/an, care va crea un mare disponibil pentru export în toată Europa.

În S.U.A., întreaga producție de sulfură de carbon este realizată în cinci instalații, care dispun de o capacitate de producție totală de 400 000 t/an. Experții nord-americani apre-

ciază că, în ciuda reducerii consumului în 1976 cu 26%, față de anul 1975, situația se va redresa, în sensul unei creșteri anuale cu circa 3%, ca urmare a măririi producției de viscoză și celofan.
În Canada, care deține două instalații pentru fabricarea sulfurii de carbon, gradul de utilizare a capacităților variază între 75 și 88%.
În America de Sud există șase țări producătoare de sulfură de carbon. Cea mai mare instalație se află în Brazilia și are o capacitate de producție de 9 200 t/an. O a doua instalație, cu o capacitate de producție de 5 400 t/an, este în curs de extindere la 12 000 t/an.
În Argentina se află în funcțiune o instalație de 14 000 t/an, iar în Columbia una de 6 400 t/an, care va fi extinsă la 10 700 t/an. În Chile s-a pus în funcțiune în anul 1972 o instalație de 6 000 t/an pentru fabricarea agenților de flotație, precum și pentru viscoză. De asemenea, sulfură de carbon se produce în Mexic și în Cuba.
În Japonia au fost dezafectate în ultimii ani vechile instalații cu retorte și înlocuite cu două instalații noi, una de 60 000 t/an și alta de 12 000 t/an, aceasta fiind destinată fabricării metioninei și tetraclorurii de carbon.
În Africa există două instalații de sulfură de carbon.
Una își desface producția în industria celofibrei și a celofanului, iar a doua în cea de xantați, pentru agenți de flotație.
În Australia singura instalație de sulfură de carbon a fost închisă în 1975 și a fost repusă în funcțiune în 1976, cu un grad de utilizare de 15%.
În concluzie, experții consideră că în perspectivă dinamica producției de sulfură de carbon este condiționată de cea a produselor la care este folosită ca materie primă. În acest sens se estimează că producția de agenți de flotație va cunoaște o creștere ca urmare a necesității amplificării proceselor de flotație în industria minieră, unde, pe măsura trecerii timpului, conținutul în substanțe utile reducîndu-se, volumul operațiilor de flotație prezintă o tendință de amplificare.
În ceea ce privește evoluția consumului de sulfură de carbon pentru industria de viscoză, aceasta este condiționată de evoluția prețului celofibrei, în sensul că în măsura în care aceasta nu manifestă tendință de creștere — iar țițeiul va manifesta o astfel de tendință — prețul fibrelor sintetice va crește în raport cu cel al fibrelor artificiale și se va reveni la o utilizare mai largă a fibrelor artificiale. În cazul în care prețul bumbacului, nu va manifesta o tendință de creștere, și cel al fibrelor sintetice nu va crește, consumul de fibre artificiale nu va manifesta o tendință de creștere și, ca atare, nici cota-parte de sulfură de carbon ce este preluată de această ramură industrială nu va crește.
Oricum, în prezent, fabricarea sulfurii de carbon nu este mai rentabilă atunci cînd are desfacerea asigurată, decît atunci cînd se produce din gaz metan și sulf.

Eficiența economică a îngrășămintelor fosfatice

Dintr-un studiu recent cu privire la alegerea celei mai eficiente forme sub care fosforul trebuie prelucrat sub formă de îngrășăminte fosfatice rezultă următoarele costuri (în dolari pe tona de produs), luînd în considerare următoarele prețuri ale materiilor prime și utilităților:

- roca fosfatică 30 $/t
- acid sulfuric 25 $/t
- amoniac 125 $/t
- acid fosforic (54% P_2O_5) 248,74 $/t
- abur 10 $/t
- combustibil 70 $/t
- apa de răcire 0,07 $/t
- apă de proces 0,2 $/m³
- energie electrică 0,03 k/Wh
- manoperă 8 $/om.h
- costuri fixe, în % din valoarea investiției, 20%/an
- amortizarea, 15%/an din valoarea investiției.

Analiza comparativă, folosind aceste elemente, s-a făcut asupra următoarelor produse: acid fosforic cu 54% P_2O_5, fosfat monoamonic granulat, fosfat diamonic granulat și superfosfat triplu granulat, în ipoteza în care fiecare produs este realizat într-o instalație cu o capacitate de producție de 300 t/zi P_2O_5.
Costurile de producție, exprimate în dolari pe tonă de produs finit, sînt determinate atît în ipoteza utilizării instalațiilor respective la capacitatea nominală, cît și la un grad de utilizare a capacității nominale de 80, 60 și 50%. De asemenea, în tabelul 1 se prezintă și costurile pe tona de P_2O_5 la aceleași produse și la același grad de utilizare a capacității de producție.
Trebuie menționat faptul că în cazul îngrășămintelor negranulate costurile totale (inclusiv amortizările) pe tona de P_2O_5 sînt sensibil mai mici. Astfel, în cazul fosfatului monoamoniacal, costul tonei de P_2O_5 scade de la 291,66 la 245,01 $, pentru produsul negranulat.
De asemenea, se menționează faptul că raportul dintre costul produselor granulate și al celor negranulate se menține practic același și în cazul cînd capacitățile de producție nu sînt integral utilizate.
Din examinarea datelor prezentate rezultă că dintre toate îngrășămintele granulate, cel mai ieftin din punctul de vedere al costului tonei de P_2O_5 este fosfatul diamoniacal, urmat de superfosfatul triplu, fosfatul monoamoniacal granulat fiind cel mai scump, diferența dintre cel mai ieftin și cel mai scump este de 9%.
Dacă se preconizează folosirea de îngrășăminte negranulate, costul minim al tonei de P_2O_5 apare la superfosfatul triplu, urmat de fosfatul monoamoniacal, diferența dintre costul

Tabelul 1

	Acid fosforic (54% P_2O_5)	Fosfat monoamoniacal granulat	Fosfat diamoniacal granulat	Triplu fosfat granulat
Valoarea investiției, mil. $	10,03	14,81	15,93	17,59
Costuri variabile	208,17	155,04	148,00	99,93
Costuri fixe	25,38	16,05	15,25	16,79
Cost total de producție	233,57	171,09	163,25	116,73
Amortizări	15,19	11,66	11,11	12,26
Cost total, inclusiv amortizări:	248,74	182,75	174,36	128,99
— la 80% din capacitate	258,89	189,68	180,15	136,25
— la 60% din capacitate	275,79	201,23	191,93	148,3â
— la 50% din capacitate	289,32	210,47	200,72	158,05
Costul total, inclusiv amortizări/t P_2O_5				
— la 100% din capacitate	248,74	291,66	268,69	280,41
— la 80% din capacitate	259,89	304,99	283,02	296,20
— la 60% din capacitate	275,79	327,20	306,89	322,52
— la 50% din capacitate	289,32	344,97	326,00	343,59

minim al tonei de P_2O_5 de la superfosfatul triplu negranulat și cel granulat (cel mai ieftin din cele granulate) fiind de circa 2%.

Aspecte economice în fabricarea acidului sulfuric

Procedeele de fabricație a acidului sulfuric prin contact se pot grupa în două mari categorii: procedee uscate, care folosesc ca materie primă sulf elementar, întrucît prin arderea sulfului într-un curent de aer uscat gazele de ardere sînt lipsite de umiditate, și procedee umede, în care gazele de ardere provenite din prăjirea sulfurilor conțin cantități importante de vapori de apă.

Fiecare din cele două categorii de procedee poate folosi fie metoda convențională sau cu o singură absorbție, în care bioxidul de sulf este trecut prin soba de contact, în care are loc oxidarea la trioxid de sulf, de unde gazele trec printr-o singură treaptă de absorbție, fie metoda cu dublă absorbție în care între sobele de contact este interpusă o fază de absorbție intermediară pentru a prelua pe parcurs trioxidul de sulf format creîndu-se condiții de conversie mai favorabile în faza finală de contact, îmbunătățindu-se randamentul global al instalației.

Instalațiile realizate de grupul Parson, echipate cu dublu contact—dublă absorbție (DC/DA), se folosesc atît în cazul utilizării sulfului elementar, cît și în cel al prăjirii sulfurilor. În cazul folosirii sulfului elementar, o instalație DC/DA, la capacitate egală, costă cu circa 13% mai mult decît o instalație convențională. Astfel, în cazul unei instalații de 907 t/zi acid sulfuric, valoarea investiției la limita bateriei este de 8,5 mil. dolari pentru o instalație DC/DA, față de 7,73 mil. dolari pentru o instalație convențională, deci un spor de investiție de 770 000 dolari.

Pe de altă parte, trebuie subliniat faptul că randamentul de conversie a sulfului este de 99,7% într-o instalație DC/DA, față de 97%, într-o instalație convențională, situație în care într-o instalație cu o capacitate de producție de 907 t/zi acid sulfuric, funcționînd 350 zile/an, se consumă cu 2 904 t sulf mai puțin, ceea ce reprezintă la un preț al sulfului în S.U.A. de 60,6 dolari/t, o economie anuală de 175 000 dolari. Dacă calculul se face într-o altă ipoteză, și anume că ambele instalații prelucrează aceeași cantitate de sulf anual, sporul de producție de acid sulfuric rezultat în instalația DC/DA, la prețul de 60 dolari/t, reprezintă 450 000 dolari/an.

Pentru îmbunătățirea în continuare a randamentului de conversie a sulfului la 99,96%, teoretic se poate preconiza introducerea a încă unei trepte de contact și de absorbție, ajungîndu-se la o instalație de triplu contact—triplă absorbție (TC/TA). În această variantă, sporul de investiții, față de instalația DC/DA menționată anterior, este de 650 000 dolari, iar economia de sulf anual este de 16 000 dolari, la aceeași producție de sulf și, respectiv, la o creștere a producției de acid sulfuric, pentru aceeași cantitate de sulf consumată, de 50 000 dolari/an, situație în care efortul de investiție nu se amortizează nici măcar în zece ani.

Pentru o comparație mai corectă între procedeele convenționale și DC/DA, trebuie arătat faptul că acesta din urmă consumă mai multă energie și creează un disponibil mai mare de abur, față de primul. Aceasta se datorește faptului că gazele care se reîntorc din absorberul intermediar trebuie reîncălzite la temperatura de conversie înainte de a fi introduse în soba de contact finală, așa încît numai o parte din căldura de reacție este recuperată sub formă de abur. Diferența dintre cantitatea de căldură, în cazul instalației descrise (907 t/zi acid sulfuric din sulf elementar), la o concentrație a bioxidului de sulf în gazele provenite din arderea sulfului de 10,2%, este în cazul instalațiilor DC/DA, față de cele convenționale, de circa 3 Gcal/h.

La această pierdere de energie se mai adaugă energia suplimentar consumată de suflantă, care compensează pierderea de presiune. De asemenea, în procedeul DC/DA se consumă mai multă apă de răcire și se montează suplimentar, față de procedeul convențional, o pompă pentru circulația acidului din turnul suplimentar de absorbție. Toate aceste consumuri suplimentare de energie, însumate, reprezintă 0,45 Gcal/h, așa încît pierderea efectivă de energie este de 3,45 Gcal/h.

Dacă energia suplimentară consumată în procedeul DC/DA ar fi debitată la un consumator, acesta ar economisi anual 240 000 dolari.

Ținînd seamă de economia anuală de sulf care se obține pentru realizarea aceleiași cantități de acid sulfuric, și anume de 175 000 dolari/an, influența asupra costului tonei de acid sulfuric realizat prin procedeul DC/DA este de +21 cenți/t, față de costul tonei de acid sulfuric realizat prin procedeele convenționale.

Numai dacă nu se ia în considerare pierderea de energie, efectul procedeului DC/DA asupra costului tonei de acid sulfuric este pozitiv, și anume de 95 cenți/t. Dacă asemenea ipoteze de calcul s-ar face și asupra unei instalații cu triplu contact—triplă absorbție, concluziile ar fi și mai descurajatoare.

În cazul instalațiilor DC/DA umede, care folosesc ca materie primă pirita, creșterea valorii investiției față de instalația convențională este de 6%.

În ceea ce privește bilanțul termic al instației umede, trebuie subliniat faptul că pentru fazele de uscare și purificare a gazelor, gazele de ardere trebuie răcite și apoi preîncălzite înainte de a fi introduse în sobele de contact, situație în care este necesar un consum suplimentar de energie. Dacă bioxidul de sulf rezultă cu o concentrație de minimum 5,5%, căldura degajată la oxidarea bioxidului de sulf este suficientă pentru a acoperi necesarul de căldură al întregii instalații. Dacă însă concentrația în bioxid de sulf a gazelor rezultate din prăjirea piritelor este mai mică, atunci instalația de acid sulfuric, pentru a putea funcționa, trebuie aprovizionată cu combustibil din exterior.

În cazul unei instalații de acid sulfuric al cărui deficit caloric este de 2,52 Gcal/h pe oră, luînd în calcul un randament termic de 80%, necesarul anual de combustibil se cifrează la 220 000 dolari/an. Pentru a se evita astfel de costuri, la această instalație se poate obține căldura necesară prin completarea ei cu un cuptor de ardere a sulfului elementar, care să consume zilnic 21 t sulf, al cărui cost anual ar fi de 440 000 dolari și care ar da o producție-marfă anuală de 1,3 mil. dolari, renunțîndu-se astfel la consumul de combustibil lichid de 220 000 dolari/an.

O altă problemă ce trebuie avută în vedere la stabilirea eficienței economice a instalațiilor de acid sulfuric este poziția suflantelor pentru gaze. Suflantele se pot monta fie înainte de turnul de uscare, așa-numitele suflante de împingere, fie după turnul de uscare — suflante de aspirație.

Suflantele de aspirație consumă mai multă energie decît cele de împingere, datorită atît faptului că pierderea de presiune absolută este mai mare, cît și faptului că turnul de uscare funcționează, de obicei, la o temperatură mai mare decît cea a mediului ambiant.

În instalațiile care funcționează pe procedee uscate, echipate cu suflante de împingere, căldura de compresiune este absorbită la uscare, fiind de fapt pierdută în apa de răcire, în timp ce o suflantă de aspirație permite recuperarea acestei călduri sub formă de abur.

Practic, toate instalațiile umede folosesc suflante de aspirație atît pentru a feri suflanta de coroziune a gazelor umede provenite din instalațiile de purificare, cît și pentru a folosi căldura degajată la comprimare, fie pentru a asigura autotermicitatea instalației, fie pentru producerea de abur.

Trecerea unei instalații convenționale pe o instalație DC/DA se poate face pe două căi:

— prin completarea instalației existente cu instalații de încălzire a gazelor reziduale cu ajutorul combustibilului și trecerea acestora printr-o sobă suplimentară de contact și a unei instalații suplimentare de absorbție înainte de a fi evacuate în atmosferă;

— în instalațiile uscate sau în cele umede, care permit obținerea unei concentrații mari de bioxid de sulf, pentru ca instalația să funcționeze autoterm, suplimentarea ei cu schimbătoare de căldură gaz-gaz, cu un nou turn de absorbție, un separator de ceață și un răcitor de acid. În aceste condiții apar modificări și în soba de contact.

tehnico-științifice

Măsuri și procedee pentru prevenirea poluării mediului înconjurător

În Suedia s-a introdus recent o reglementare prin care se prevede că, începînd din anul 1980, limita de tetraetilplumb în benzine se reduce de la 0,4 la 0,15 g/l, echivalentă cu limita recent introdusă în R.F. Germania și Elveția. Pe baza studiilor organelor de specialitate din Suedia, rezultă că folosirea tetraetilplumbului în benzină duce la răspîndirea în atmosferă a 1200–1400 t plumb/an.
În Elveția, experții în problema mediului înconjurător consideră noile restricții impuse de guvern cu începere de la 1 ianuarie 1978 ca nesatisfăcătoare. Acestea prevăd reducerea conținutului în tetraetilplumb în benzina regular la 0,15 g/l, situație în care nu este modificată limita conținutului de plumb în benzină decît la 17% din cantitatea de benzină ce se consumă în Elveția. De aceea, experții solicită extinderea acestei limite și asupra benzinei premium, care în prezent se mai poate folosi cu 0,40 g/l tetraetilplumb.

★

Administrația pentru sănătate și securitatea muncii din S.U.A. (OSHA) a introdus un nou standard privind limita maximă de emisiuni de acrilonitril la care poate fi supus un om temporar în cadrul instalațiilor producătoare sau consumatoare. Această limită este de 2 p.p.m., de zece ori mai redusă decît limita maximă admisă pînă acum, de 20 p.p.m. Întrucît se preconizează ca noua limită să fie redusă în continuare, unele întreprinderi producătoare au protestat împotriva acestei tendințe.

★

Întrucît mercurul este trecut pe „lista neagră" a produselor poluante în majoritatea țărilor industriale, se fac eforturi continue pentru reducerea pierderilor de mercur în celulele de electroliză cu catod de mercur. Compania Montedison a pus la punct un sistem de recuperare a mercurului din apele reziduale de la celulele cu mercur, care reduce pierderea de mercur la 2–3 g/t sodă caustică.
Compania japoneză Kashima a pus la punct un procedeu care asigură pierderi și mai mici de mercur, pe care compania nord-americană Montedison intenționează să-l achiziționeze.

★

În S.U.A., Agenția pentru protecția mediului înconjurător EPA a confirmat performanțele unei instalații experimentale realizate prin procedeul Wellman-Lord de recuperare a sulfului din termocentralele care folosesc un cărbune cu un conținut de 3,15–3,5% sulf.
Noul procedeu folosește ca agent de absorbție a bioxidului de sulf din gazele de ardere o soluție alcalină de sulfit de sodiu. După ce aceasta trece printr-un scruber, îmbogățindu-se în bisulfit, soluția este supusă concentrării prin evaporare, pînă cînd bisulfitul de sodiu conținut se descompune în bioxid de sulf, care se degajă și este recuperat, și sulfit de sodiu, sub formă de cristale. Acestea sînt redizolvate prin adaos de apă, și soluția este recirculată.
Procedeul a fost aplicat inițial la instalațiile de capacități relativ mici care valorificau gazele reziduale provenite din instalațiile pentru recuperarea sulfului prin procedeul Claus, precum și din cele de acid sulfuric. De asemenea, el a fost experimentat în Japonia, la termocentrale mici care foloseau cărbuni sau combustibili lichizi conținînd sulf. Prima instalație industrială care recuperează 23 t/zi sulf la o termocentrală a fost experimentată abia recent în S.U.A.
Prin procedeul folosit, denumit NIPSCO, gazele de ardere rezultate sînt trimise printr-o suflantă într-un tub Venturi, în care circulă o soluție de apă și cenușă antrenată, într-un circuit semiînchis, în vederea răcirii gazelor și a eliminării majorității pulberilor fine de cenușă. Dacă concentrația în cenușă în lichidul care circulă în circuit este prea mare, o parte din lichid este supus decantării, volumul evacuat înlocuindu-se cu apă proaspătă.
Gazele de ardere conținînd bioxid de sulf sînt introduse în tubul Venturi, pe la baza unui absorber cu talere, în care vine în contact, în contracurent, cu soluția de sulfit, care se colectează și se recirculă parțial la fiecare taler, și apoi într-un rezervor de colectare. La partea superioară a absorberului se află montat un strat separator de ceață, după străbaterea căruia gazele sînt evacuate în atmosferă. Menținerea temperaturii optime de absorbție se realizează cu ajutorul unor gaze de ardere calde. Soluția de bisulfit formată este trecută printr-un filtru sub presiune într-un evaporator sub vid cu circulație forțată, care consumă abur de joasă presiune. În aceste condiții, în timpul concentrării soluției, se degajă bioxid de sulf și vapori de apă, în soluție rămînînd sulfit de sodiu. Vaporii de apă degajați în timpul evaporării sînt condensați prin răcire, iar bioxidul de sulf este evacuat și trimis la o instalație de reducere. Apa condensată este folosită la diluarea soluției de sulfit, care este recirculată prin scruber.
O cantitate mică de sulfit din soluție se transformă în sulfat, datorită prezenței oxigenului în gazele de ardere. De aceea, cînd concentrația în sulfat a soluiei de absorbție crește, aceasta este supusă cristalizării, pentru separarea sulfatului. Cristalele sînt separate cu ajutorul unei centrifuge, iar soluția este retrimisă în circuit. După uscare, cristalele de sulfat de sodiu pot fi utilizate în industria hîrtiei și celulozei. Pentru recuperarea pierderilor de sulfit de sodiu care se oxidează la sulfat de sodiu, se adaugă în rezervorul de diluare a soluției rezultate de la evaporator o cantitate echivalentă de carbonat de sodiu, odată cu condensul de la evaporator.
Randamentul de recuperare a sulfului în instalația descrisă este de 90%, gazele ce ies din absorber neconținînd mai mult de 200 p.p.m. bioxid de sulf.
În timpul experimentării s-au constatat coroziuni intense în partea superioară a absorberului; situația a fost remediată prin cauciucarea acestuia.
Probele au fost efectuate asupra unui cazan de abur care funcționează cu cărbune și alimentează un turbogenerator de 92 MW, dar instalația dispune de o largă elasticitate, ea putînd funcționa la aceleași dimensiuni, pentru termocentrale de 60–108 MW.

★

În Canada se fac ample cercetări pentru a studia comparativ efectele unor poluanți principali singuri, față de aceiași poluanți în amestec, întrucît din datele obținute pînă în prezent rezultă că efectul asupra mediului înconjurător al unui amestec de poluanți este în general mai mare decît al fiecăruia din aceștia separat. Din cercetările efectuate pînă în prezent a rezultat că în Canada anual se răspîndesc în mediul înconjurător aproximativ 2,7 mil. t sulf, din care 47% provin din industria de extracție a cuprului și a nichelului din minereuri.
Datorită faptului că în prezența umidității din mediul înconjurător și altor agenți poluanți, o parte din compușii cu sulf se transformă în acid sulfuric, ploile acide deteriorează acoperișurile, clădirile, pădurile, terenurile agricole etc. Pe baza unui calcul estimativ a rezultat că numai efectul degajării bioxidului de sulf în atmosferă asupra clădirilor atinge anual 355 mil. dolari. Pierderile suferite de păduri variază între 1,2 și 2,8 mil. dolari, iar cele legate de reducerea fertilității solului, de efectul asupra sănătății populației și de deteriorarea culturilor nu au fost evaluate valoric.

★

Un nou procedeu, pus la punct deocamdată în fază de laborator, pentru desulfurarea gazelor de ardere din termocentrale, a fost recent dat publicității de compania nord-americană Allied Chemical. El pornește de la absorbția bioxidului de sulf, din gazele de ardere, într-o soluție de sulfit de sodiu, ca și procedeul descris mai înainte, numai că

se înlocuieşte instalaţia de evaporare a bisulfitului de sodiu, pentru a se recupera bioxidul de sulf şi, separat, sulfitul de sodiu, cu o instalaţie de electroliză, în care cu ajutorul unor membrane-cation selective realizate în Japonia de grupul Asahi-Glass şi Tokuyama Soda, separă din soluţia de bisulfit de sodiu bioxidul de sulf, sulfitul de sodiu şi hidroxidul de sodiu.
Potenţialul pe celulă este de 1,6 V, iar consumul de energie electrică este de sub 50% din cel al unei electrolize obişnuite.
Din analiza economică efectuată rezultă că noul procedeu permite o reducere a costurilor recuperării bioxidului de sulf cu 35–40%, faţă de cele realizate în prezent la instalaţiile de absorbţie a bioxidului de sulf cu ajutorul carbonatului de calciu în scrubere cu formare de sulfat de calciu, procedeu aplicat industrial pe scară destul de largă, dar în prezent în curs de abandonare, datorită volumului mare de şlamuri ce trebuie depozitate, şi pentru a căror valorificare sînt încă dificultăţi mari ce nu este eficient să fie depăşite atîta timp cît sulfatul de calciu rezultat din fabricarea acidului fosforic este lipsit de posibilităţi de desfacere.

Un nou procedeu de fabricare a polimerilor pe bază de izocianaţi

Societatea Arco Chemical a pus la punct un nou procedeu de fabricare a polimerilor pe bază de izocianaţi (P.M.D.I.), care elimină obţinerea fosgenului într-un stadiu intermediar.
În mod obişnuit, aceştia se fabrică după un procedeu în mai multe trepte, care implică reacţia unei amine cu fosgen, care la rîndul său, se obţine din clor şi monoxid de carbon. Prin eliminarea acestei faze, se ieftineşte procedeul, scad consumul de energie şi investiţiile şi, totodată, dispare problema acidului clorhidric rezidual.
Polimeri pe bază de izocianaţi sînt intermediari chimici la fabricarea poliuretanilor, aceştia din urmă avînd utilizări foarte variate şi multiple.
Arco Chemical va construi o fabrică care va produce anual circa 90 000 t şi care va lucra după noul procedeu. Intrarea în funcţiune este prevăzută pentru sfîrşitul anului 1980.

Noi materiale chimice pentru finisaj

Societatea Hercules, S.U.A., a dezvoltat fabricarea unor noi materiale pentru finisaj, bazate pe etilceluloză şi uretan. Amestecînd răşini uretanice aromate cu etilceluloză, rezultă produse de finisare dure, rezistente chimic. Ele pot fi folosite pentru diverse acoperiri, care necesită un timp de uscare mai rapid decît în cazul uretanilor nemodificaţi.
Etilceluloza şi derivaţii eterilor de celuloză măresc rezistenţa la decolorare a acoperirilor protectoare în timp ce inelul aromatic al izocianatului răşinii are rol de stabilizator la razele ultraviolete pentru etilceluloză.

Materiale plastice şi cauciuc sintetic din ulei de ricin

Cercetătorii de la Universitatea din Bethlehem, S.U.A., au demonstrat că uleiul de ricin poate înlocui produsele petroliere utilizate la fabricarea materialelor plastice dure şi a celor armate cu cauciuc.
Acestea se obţin prin reacţia uleiului de ricin cu acid sebacic, el însuşi un derivat al uleiului de ricin. Poliesterul rezultat conţine atomi care provin numai din uleiul pur. În timpul polimerizării, moleculele de ulei se unesc între ele formînd lanţuri, care prin întrepătrundere încrucişată formează o reţea tridimensională.
Elastomerul astfel obţinut este amestecat cu stiren monomer şi împreună cu acesta, prin polimerizare simultană duce la reţele interpătrunse.
În funcţie de proporţia dintre uleiul de ricin şi stiren, rezultă materiale plastice sau elastomeri.
Desigur, un asemenea procedeu este deosebit de avantajos din punct de vedere economic acolo unde plantele producătoare de ulei cresc din belşug.

Un nou material plastic

Societatea mixtă Mitsubishi-Monsanto a pus la punct fabricarea unui nou material plastic obţinut prin armarea fibrelor de sticlă cu răşină termoplastică (FRTP). Acest produs pe bază de stiren este fabricat după un procedeu nou care implică amestecarea fibrei de sticlă cu materialul plastic chiar în timpul sintezei acestuia.
În mod obişnuit, fibrele de sticlă armate cu răşini termoplastice se obţin prin amestecarea mecanică a fibrelor de sticlă cu materialul plastic după ce acesta a fost deja sintetizat.
Noul procedeu măreşte afinitatea dintre suprafaţa fibrei şi răşină, ceea ce permite o foarte bună aderenţă, împiedicînd totodată deformarea fibrei de sticlă.
Societatea are în funcţiune o instalaţie de 6000 t/an şi intenţionează să construiască alta, de capacitate mult mai mare.

Dispersii apoase de polimeri

Societatea B.A.S.F. a pus la punct fabricarea la scară industrială, la Ludwigshafen, a unor dispersii apoase de polimeri, care nu conţin agenţi dizolvanţi.
Un astfel de produs, comercializat sub denumirea de „Acronal 567 D", constă dintr-o dispersie apoasă de copolimer acrilat-stiren care nu conţine agenţi dizolvanţi, ci conţine agenţi slab anion-activi.
Acesta este utilizat la obţinerea grundurilor şi vopselelor pe bază de răşini sintetice posedînd un înalt potenţial de legare al pigmenţilor.
Începînd de la 1°C dispersia formează un film foarte elastic şi rezistent.
Un alt produs de dispersie, din aceeaşi clasă este şi „Propiofan 661 D" pe bază de vinil-propionat-acrilat. Materialul este uşor vîscos şi se caracterizează printr-o înaltă capacitate de legare a pigmenţilor. Filmul care se formează la 8°C este elastic, rezistent la apă şi transparent.

Uleiuri netoxice pentru transformatoare

Societatea B.A.S.F. a elaborat noi uleiuri netoxice folosite ca lichid dielectric pentru răcirea transformatoarelor, pe bază de siliconi.
Acestea sînt foarte greu inflamabile şi chiar în caz de incendiu se autosting ca urmare a formării în timpul arderii a unui strat izolator de bioxid de siliciu.
Uleiul de transformator „Dow Corning 561 Fluid" pe bază de polidimetilsiloxan poate fi folosit cu succes pentru înlocuirea lichidelor de răcire utilizate în mod curent.

·cooperare-dezvoltare

În Republica Democrată Germană a intrat în funcţiune, la sfîrşitul anului 1977, noua instalaţie pentru producerea oxidului de etilenă amplasată în cadrul Combinatului chimic Buna de la Zschopau.
Fabrica a fost proiectată de societatea Scientific Design care garantează obţinerea de rezultate la nivelul recentelor performanţe realizate, aplicînd procedeul DS ce foloseşte oxigen.
Contractorul general a fost societatea Voest Alpine, care a răspuns de livrarea de echipament, ingineria de detaliu, construcţie şi montaj.

★

În India, la Modurai, societatea elveţiană Buss construieşte pentru Tamil Nadu Fluorine o instalaţie care va produce anual 6000 t fluorură de aluminiu.
Fabrica va intra în funcţiune în 1980 şi va lucra după procedeul Buss-Stanffer care utilizează ca materii prime fluorina, acidul sulfuric şi hidroxidul de aluminiu.
Societatea Buss asigură Know-howul, ingineria, livrarea utilajelor cheie, asis-

tența tehnică de montaj și punerea în funcțiune. Valoarea contractului este de 15 mil. franci elvețieni.

★

Un consorțiu austriac format din Voest-Alpine, Linz și Waagner au semnat un contract în valoare de 120 mil. șilingi cu Camera de comerț Industrial-import din Republica Democrată Germană pentru construirea „la cheie" a unei instalații de distilare a apei, cu o capacitate de 300 t/oră. Aceasta va fi amplasată în cadrul combinatului Werke Buna de la Zschopau.
Apa distilată se va utiliza în secția de P.V.C.

★

Petrocarbon Developments construiește pentru companhia Uniao Fabril, pe baza unui contract semnat cu aceasta, prima fabrică de polioli din Portugalia. Aceasta va avea o capacitate anuală de 10 000 t și va lucra după procedeul Lankro Chemicals, care împreună cu Petrocarbon asigură asistența tehnică, precum și punerea în funcțiune.
Instalația este identică cu cea din Republica Populară Polonia de la Rokita, care a intrat de curînd în funcțiune și lucrează după același procedeu.

★

Societatea B. P. Chemicals a hotărît să-și modernizeze instalația de cauciuc nitrilic de la Barry — South Wales, Anglia, în care scop a încheiat un contract cu oficiul Crawford and Russell. Instalația lucrează în prezent după procedeul B. F. Goodrich utilizînd ca materie primă butadiena și acrilonitrilul. Intrarea în funcțiune a avut loc în 1956 la o capacitate de 10 000 t/an care a crescut apoi în 1970 la 12 000 t/an. Modernizarea, pentru care se cheltuiesc circa 5 mil. lire, se referă la așa-numita secție de finisare a fabricii, unde are loc uscarea produsului lichid, fără mărire de capacitate.
B. P. Chemicals este singurul producător de cauciuc nitrilic din Anglia.

★

Producția de sodă calcinată a Indiei a fost în 1976 de 559 000 t față de capacitatea instalată de 633 000 t. Necesarul este prevăzut a crește cu 8%, astfel în 1978 va ajunge la 631 000 t; 681 000 t în 1979; 735 000 t în 1980 și 795 000 t în 1981. Pentru a asigura aceste creșteri au fost planificate unele obiective.
Programul de dezvoltare al Societății Tota Chemicals de a crește producția fabricii Saurashtra Chemicals de la 1000 t, la 1400 t/zi în 1978, se găsește într-un stadiu foarte avansat.

★

În Republica Populară Ungară a intrat în funcțiune, în cadrul combinatului Nitrokemia, o nouă instalație pentru producerea rășinilor schimbătoare de ioni, cu o capacitate de 2500 m³ Varion KS.
Nitrokemia a început producția schimbătorilor de ioni în 1967. În prezent, fabrică 12 tipuri de asemenea rășini anionice și cationice.

★

Societatea Bayer construiește în cadrul complexului de la Brunsbüttel — Republica Federală Germania o instalație pentru aditivi necesari industriei cauciucului. Investițiile se ridică la 45 mil. D.M. și se vor realiza pînă în 1980.
Fabrica este prevăzută a realiza în prima etapă 5000 t/an antioxidanți și antiozonanți tip Vulkanox 4000, inclusiv intermediarii necesari, urmînd ca ulterior să ajungă la 7000 t/an.

★

Societatea Lurgi construiește, pe baza unui contract semnat cu firma Vartex din Jugoslavia, o instalație de fibre poliesterice care va fi amplasată în cadrul combinatului de la Varazdin.
Fabrica, prima de acest fel, va avea o capacitate de 40 t/zi și va lucra după tehnologia Inventa. Ca materie primă va utiliza acidul tereftalic pur, care la început se va importa, urmînd ca ulterior să se fabrice în țară.

★

Societatea suedeză Diacell a dat în funcțiune prima instalație de electroliză care folosește celule cu diafragmă. Aceasta este amplasată la Gävle, fiind prima de acest fel, proiectată și construită de Hooker Industrial Chemicals și Uhde. Capacitatea de producție este de 200 t/zi clor, utilizînd celule HU-84, un nou tip de celule cu diafragmă puse la punct de Uhde și Hooker, caracterizate printr-un consum redus de energie electrică.

★

Societatea spaniolă Hooker Iberica a terminat investițiile pentru dezvoltarea producției instalației sale de poliesteri saturați a cărei capacitate va crește de la 2500 t la 8000 t/an. În acest mod se va asigura necesarul intern, utilizat în special la fabricarea poliuretanului, rămînînd disponibilități și pentru export.

★

Societatea vest-germană Air Products Gmb H, a dat în funcțiune cea de a treia instalație a sa pentru fracționarea aerului. Fabrica este amplasată la Lüneburg și produce zilnic 150 t oxigen, 300 t azot și 6 t argon.

★

Societățile Travancore Titanium Products și National Chemical Laboratory vor construi împreună, în India la Trivandum, o instalație pentru fabricarea tetraclorurii de titan. Aceasta va costa 11 mil. rupii și va avea o capacitate de 2000 t/an.

★

În Jugoslavia, la Kikinda, urmează să se construiască un complex chimic ce va utiliza gazele naturale din regiunea Vojvodina. Acesta va fi exploatat de o nouă societate denumită Methanol Acetic Acid Complex (M.S.K.) formată din cele două concerne jugoslave Naftagas și H.I.P. care au construit combinatul petrochimic de la Pancevo.
Conform planului, noul complex de la Kikinda urmează să producă anual 200 000 t metanol și 100 000 t acid acetic folosind în acest scop 220 mil. m³/an gaze naturale din apropiere, în prezent utilizate ca materie primă la fabricarea îngrășămintelor la combinatul de la Pancevo. Metanolul se va fabrica după procedeul ICI de presiune joasă. În ceea ce privește acidul acetic, care se va obține din metanol, încă nu s-a optat pentru niciuna din cele două tehnologii oferite și anume a firmei Monsanto, de presiune joasă, sau a societății BASF, de presiune ridicată.
Intrarea în funcțiune va avea loc în 1980. În etapa imediat următoare va începe construcția instalației de acetat de vinil cu o capacitate de 90 000 t/an, precum și a noi unități care să producă și alți esteri ai acidului acetic.

★

Conform celei de a doua ediții a publicației Information Research Limited, recent apărută, necesarul european de cauciuc de toate tipurile va crește cu 80% astfel încît, producția actuală de 2,5 mil. t/an va ajunge în 1990 la 4,5 mil.t/an.
În prezent, consumul european este de 6,35 kg. pe. locuitor cu mult mai mic decît cel din S.U.A. de 12,5 kg sau de circa 9 kg în Republica Federală Germania și Anglia.

★

Societatea engleză Albright-Wilson a anunțat că va dezvolta sectorul organic din cadrul combinatului de la Widnes, în care scop va investi 1,2 mil. lire engleze. Mai mult de jumătate din această sumă, va fi alocată pentru dezvoltarea producției de clorură de benzil și a triclorurei de benzil, care va crește cu circa 40%. Aceste produse, obținute prin clorurarea în proces continuu a toluenului, vor fi utilizate la fabricarea altor derivați.
O altă parte din investiții, circa 450 000 lire, se vor cheltui pentru a crește

producția de cianură de benzil la 5000 t/an. Acest produs este sintetizat din clorură de benzil și este folosit la fabricarea acidului fenilacetic, un precursor pentru producerea penicilinei.
Intrarea în funcțiune a ambelor dezvoltări, va avea loc la sfîrșitul acestui an.

★

Societatea niponă Asahi-Dow construiește la Chiba-Japonia, o instalație pentru producerea rășinii ionomer, ce urmează să fie dată în funcțiune la sfîrșitul acestui an. Aceasta va avea o capacitate de 6 000 t/an și va costa 1,5 miliarde yeni. O instalație similară, aparținînd societății Mitsui Polychemicals și care va lucra după tehnologia Du Pont, va fi gata tot în acest an.
Rășina ionomer este un material termoplastic special, obținut prin polimerizarea etilenei și a metacrilatului de metil.

★

Societatea americană Pennwalt va cheltui peste 7 mil. dolari pentru a mări capacitatea de producție a fabricii de clorat de sodiu de la Calvert City — Kentucky, cu încă 15 000 t/an.
Darea în funcțiune va avea loc în 1979, producția de clorat de sodiu ajungînd astfel la 35 000 t/an.

★

Grupul Montedison a instalat la Ferrara- Italia o nouă uzină de amoniac. Construcția ei a necesitat investiții în valoare de 97 milliarde lire italiene și are o capacitate anuală de 450 mii tone. În apropiere se situează o altă nouă uzină de uree care a necesitat investiții de 40 miliarde lire italiene. Complexul chimic de la Ferrara face parte din departamentul Produse pentru agricultură al grupului Montedison; aici lucrează 8 mii de persoane. Programul de investiții al acestui complex va atinge în perioada 1977—1979 circa 250 miliarde lire italiene.

★

Firma Intsel France a semnat un contract în baza căruia va primi amoniac din U.R.S.S. într-o perioadă de 10 ani începînd din anul 1979. Amoniacul va fi încărcat în porturile sovietice Ventspils și Odessa și va fi livrat în compensație pentru utilajele furnizate necesare construcției a 4 fabrici de amoniac. Firma Intsel France se află în consorțiu cu firma Insel Corporation din New-York.

★

Uniunea Sovietică este principalul importator al fabricilor de acid sulfuric din R. P. Polonă. În acest domeniu a fost încheiat recent un acord privind livrarea unei fabrici de acid sulfuric cu o capacitate de 500 mii tone, aceasta fiind a 45-a de acest gen exportată din R. P. Polonă în U.R.S.S.
De remarcat că R. P. Polonă poate să livreze fabrici complete de acid sulfuric cu capacități anuale de 750 mii tone și de 1 milion tone, precum și instalații de pirită cu o capacitate de 750 mii tone. Astfel de unități sînt exportate în țări ca R. S. Cehoslovacă R.D.G., R. P. Ungară, R.F.G., Italia, Tunisia, Maroc, Camerun, Turcia, Tailanda.

★

Acordul polono-iugoslav privind colaborarea în domeniul producției și schimbului de produse chimice, primul în acest domeniu, cuprinde din partea poloneză 17 nomenclaturi, iar din partea iugoslavă 19. În prezent, schimburile de mărfuri cuprinse în acord constituie 50% din schimburile în domeniul chimiei, iar la sfîrșitul anului 1980 ponderea acestor produse va crește pînă la 75% din schimburile de mărfuri reciproce. În anul 1980 schimburile cu aceste produse vor crește de 2,5 ori față de 1975.
Valoarea livrărilor reciproce pe baza acordului va ajunge în total în anii 1978—1980 la aproximativ 170 milioane dolari.

★

A fost semnat un acord care prevede livrarea de către firma vest-germană Linde către Chemokomplex din R. P. Ungară a unei instalații pentru prelucrarea benzinei. Valoarea totală a tranzacției este de circa 10,8 milioane de mărci. Concomitent a fost semnat și un acord care prevede elaborarea unui studiu de către firma Linde privitor la extinderea unei fabrici de etilenă cu o capacitate anuală de 250 mii tone, existentă în R. P. Ungară.

★

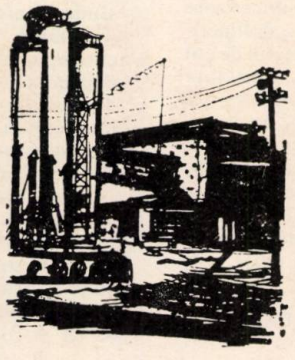
Între principalele tranzacții încheiate de întreprinderile din R. D. Germană în timpul ediției de primăvară a Tîrgului internațional de la Leipzig se numără acordul încheiat de întreprinderea de comerț exterior Chemie-Export-Import din R.D.G. cu firma Dow Chemical Co. din S.U.A., pentru livrări reciproce de produse chimice de bază. Acordul se extinde pe termen de zece ani începînd cu 1979 și se ridică la o valoare de 250 mil. dolari. Livrările din R. D. Germană vor consta din propilenă iar cele americane din oxid de propilenă și se vor compensa integral pe baza prețurilor pieței mondiale.

★

O fabrică de coloranți cu o capacitate de 9 mii t. va fi livrată de Chemokomplex din Budapesta către IBMI din Bagdad. Acordul include și supravegherea lucrărilor de montaj, cît și punerea în funcțiune a instalației. Majoritatea utilajelor urmează să fie produse în R. P. Ungară pe baza tehnologiei firmei britanice ICI.

★

Producția spaniolă de propilenă a atins 140 mii t. în anul 1977. Această cantitate a fost realizată în cele două complexe chimice Puertollano (Ciudad Real) și Industrias Quimicas Asociadas (Tarragona). Se prevede construirea a 3 alte complexe cu o capacitate totală de 580 mii t.



documentare

CHIMIE FIZICĂ, CINETICĂ. CATALIZĂ

Utilizarea unui microreactor cu impuls, de mare presiune pentru studiul proceselor catalitice. Metoda cu impuls poate fi utilizată avantajos la studiul reacţiilor catalitice. Microreactorul cu impuls, funcţionînd la presiunea atmosferică a fost elaborat de Emmett şi colaboratorii. La Institutul experimental de presiuni înalte funcţionează o variantă modificată de Steingaszner şi Pines a instalaţiei iniţiale, care poate lucra la presiuni de 70—100 atm. Reactorul este legat direct la un gazcromatograf. În felul acesta, valorificînd avantajele metodei cu impuls şi alegînd drept model compuşi corespunzători, se pot studia procesele din industria de prelucrare a ţiţeiului, care au loc la presiune. Autorul a elaborat o metodă rapidă, furnizînd un mare număr de rezultate experimentale într-un timp scurt, pe care a găsit-o adecvată în vederea punerii în evidenţă a diferenţelor caracteristice, apărute în activitatea catalizatorilor de hidrocracare, cu compoziţii diferite.

Molnár, A., Magy. Kém. Lapja **32**, nr. 11, noiemb. 1977, p. 573—577.

Electroliţi în solvenţi micşti: triclorura de indiu în amestecuri de apă-dimetilsulfoxid. Articolul relatează rezultatele obţinute prin studierea conductivităţii (aprox. 160 determinări) clorurii de potasiu şi a triclorurii de indiu în amestecuri de apă şi dimetilsulfoxid (DMSO). Comportarea clorurii de potasiu în amestecuri conţinînd pînă la 50% în greutate DMSO este practic identică cu comportarea sa în apă. Deci, legea lui Walden este urmată foarte fidel, ceea ce însemnează că, singurele efecte care acţionează asupra vitezelor ionilor sînt cele ale viscozităţii. Comportarea triclorurii de indiu este mult diferită. În domeniul diluat, conductivitatea creşte rapid cu diluţia şi depinde de timp. Practic, există certitudinea că, ionizarea triclorurii de indiu are loc în etape şi că, în soluţie diluată se produce o hidroliză progresivă. Extrapolînd rezultatele măsurătorilor sub forma unei drepte, la concentraţii de sub 0,01 n, se poate obţine o aproximare a valorii limită a lui Λ.

Campbell, A. N., Can. J. Chem. **56** nr. 3, feb. 1978, p. 355—358.

Polarizarea catodică în procesul de depunere a nichelului din electroliţi sulfaminici. S-a studiat cinetica procesului de polarizare catodică în timpul depunerii peliculelor de nichel din electroliţi sulfaminici, cu şi fără adaosuri de substanţe superficial active. S-a stabilit că la densităţi de curent mici (sub 0,03 A/cm^2), predomină mecanismul de descărcare a ionilor de nichel cu cedarea a doi electroni. La densităţi de curent cuprinse între 0,03—0,1 A/cm^2, randamentul de curent creşte şi se obţin depuneri peliculare de bună calitate. În acest domeniu al densităţilor de curent, predomină descărcarea complecşilor sulfaminici ai nichelului, cu cedarea unui singur electron.

Bondari, R. U., Naghirnîi, V. M. şi Serdecinaia, L. I., Izv. Vîshih Ucebn. Zavad, Him, i him. tehn., **21**, nr. 1, ian. 1978, p. 97—99.

Studiul sistemelor de polimerizare din stiren şi acrilat de etil. Autorii au studiat cinetica polimerizării respectiv a copolimerizării prin radicali a acrilatului de etil şi stirenului, în benzen. Conform cercetărilor lor, constanta de viteză brută a polimerizării ambilor monomeri creşte apreciabil funcţie de concentraţia monomerului. Ei au interpretat acest fenomen pe baza ipotezei radicalului fierbinte. Au arătat că, viteza de copolimerizare a stirenului şi acrilatului de etil în soluţie de benzen depinde atît de concentraţia totală iniţială a monomerilor, cît şi de raportul dintre concentraţiile lor. Efectul concentraţiei monomerului asupra constantei vitezei de iniţiere a polimerizării a fost studiat prin metoda de inhibare.

Fehérvári, A., Földesné Berezsnich, T. şi Tüdös, F., Magy. Kém. Lapja, **32**, nr. 11, noiemb. 1977, p. 561—564.

Metodă grafică îmbunătăţită pentru estimarea măsurătorilor de greutăţi moleculare ale polimerilor. La determinarea greutăţii moleculare medii a polimerilor este necesar să se extrapoleze la concentraţia zero, în general, date a căror dispersie creşte cu descreşterea concentraţiei. Gradul de certitudine al determinării poate fi mărit considerabil, dacă în locul extrapolării conform ecuaţiei obişnuite $y = ax + b$ (de ex., π/c funcţie de c, η_{sp}/c funcţie de c, etc.) se utilizează transformarea liniară a acesteia, adică dreapta $G = AF + B$, unde $F = \alpha x/(\alpha - x)$. $G = \alpha y/(\alpha - x) - \beta F$ şi $\alpha = x_m + x_M$; indicele m se referă la valoarea cea mai mică a variabilei independente (concentraţia), iar indicele M la valoarea ei cea mai mare. Alegerea lui β influenţează numai asupra pantei, dar nu are influenţă asupra parametrilor, putînd lua şi valoarea $\beta = 0$. Din considerente de tehnică a reprezentării, în prezenta lucrare se propune alegerea lui $\beta = (x_M y_M - 2x_m y_m)/(x_m^2 - 2x_M^2)$ sau a lui $\beta = (x_M y_M - x_m y_m)/(x_M^2 - x_m^2)$. Transformarea propusă compensează aproximativ dispersia punctelor individuale, permiţînd o extrapolare uşor realizabilă. În felul acesta, gradul de certitudine al parametrilor de determinat creşte aproximativ în aceeaşi măsură ca şi printr-o dublare a numărului de determinări.

Nagy, T. T., Kelen, T. şi Tüdös, F., Magy. Kém. Folyoirat **84** nr. 1, ian. 1978, p. 15—20

Studiul oscilaţiilor de potenţial periodice pe un electrod de platină scufundat într-o soluţie de substanţe organice şi de sisteme redox. Provocarea unor fenomene similare oscilaţiilor de potenţial galvanostatice apărute în cursul electrooxidării, în cazul circuitelor de curent deschise. Autorii au demonstrat experimental ipoteza că, fenomenele de oscilaţie, care au loc pe electrodul de platină, în cursul electrooxidării galvanostatice a unor substanţe organice, pot fi provocate şi ca oscilaţii ale potenţialului de repaus al electrodului scufundat într-o soluţie conţinînd substanţa organică şi un sistem redox. Ei au pus în evidenţă oscilaţiile potenţialului de repaus în sisteme conţinînd Ce^{4+}, Fe^{3+}, respectiv metanol, formaldehidă, acid formic, etilenglicol, glicolaldehidă, glioxal, *i*-propanol. Au arătat că, în domeniul de potenţial corespunzător curentului limită de difuzie catodic al oxidantului sînt îndeplinite în principiu condiţiile asigurate de cazul galvanostatic. Dacă oscilaţiile de potenţial galvanostatice sînt cuprinse în acest domeniu, se produce şi oscilaţia potenţialului de repaus. În cazul etilenglicolului, ei au comparat oscilaţiile de potenţial galvanostatice cu oscilaţiile potenţialului de repaus.

Horányi, Gy., Inzelt, Gy. şi Szetey, Z., Magy. Kém.Folyóirat **84**, nr. 1, ian. 1978, p. 37—43.

Studiul structurii lichidelor prin difracţie de electroni. III. Difuziunea electronilor în apă. În articol se arată că, studiul apei prin difracţia electronilor furnizează informaţii cu privire la structura apei. În studiul funcţiilor de corelaţie de perechi atom-atom, această metodă ocupă un loc intermediar între difracţia de raze X şi de neutroni. La funcţiile de structură electronică, interacţiunile O—O şi O—D contribuie cu o pondere aproape egală. Prin studiul corelaţiei de orientare, utilizînd dezvoltarea în serie invariantă a funcţiei de structură distinctă, s-a arătat că, corelaţia unghiulară are o contribuţie măsurabilă. Partea dependentă de corelaţia unghiulară a funcţiei de structură distinctă poate fi interpretată ca o contribuţie a cîtorva interacţiuni multipoli-monopol. Structura moleculei de D_2O în fază lichidă nu se deosebeşte de structura moleculei libere. Studiul diferitelor funcţii de corelaţie de perechi a dus — în concordanţă cu studiile prin difracţie de neutroni şi de raze X — la concluzia că, corelaţia spaţială se extinde în apă pînă la aprox. 8 Å, iar corelaţia de orientare pînă la aprox. 7 Å. Distanţa legăturii de hidrogen a fost găsită de 1,95 Å cu participarea ambilor hidrogeni ai moleculei de apă. Distanţele caracteristice ale interacţiunii O—O apar la 2,85 Å, 4,5 Å şi 7 Å. Împreună cu constatările făcute cu privire la

legătura de hidrogen, aceasta confirmă ipoteza că, structura apei se compune din molecule de apă coordinate tetraedric.

Kálmán. E., Pálinkás, G. şi Kovács, P. **84**, nr. 1, ian.1978. p. 1—9

Termodinamica efectului de salifiere: energii libere, entalpii, entropii, capacităţi calorice şi volume ale sistemelor ternare electrolit-alcool-apă la 25°C. Măsurătorile efectuate la 25°C, de entalpie de dizolvare, de amestecare şi de diluţie, de densitate şi de capacitate calorică permit calculul parametrilor termodinamici de interacţiune pe perechi în sistemele ternare electrolit (halogenuri alcaline, bromură de tetraalchilamoniu) — ne-electrolit (alcooli normali şi alcool *terţ*-butilic) — apă. Unele determinări ale coborîrii punctului de topire şi ale forţei electromotrice furnizează, utilizînd rezultate deja publicate, valorile entalpiilor libere. Din parametrii de interacţiune pe perechi se poate deduce termodinamica completă a salifierii alcoolilor şi se pot verifica diverse teorii. Rezultatele propuse sînt în concordanţă cu cele prevăzute de modelul structural al suprapunerii cosferelor de hidratare. Alura variaţiei diferitelor mărimi poate fi de asemenea prezisă prin teoria particulelor calibrate (scaled particle).

Perron, G., Joly, D. şi Desnoyers, J. E., Can. J. Chem. **56** nr. 4, feb. 1978, p. 552—559

Despre corelarea coeficienţilor de activitate-limită şi a coeficienţilor de activitate în domenii de concentraţii finite cu utilizarea metodelor moderne de incremente şi matematice. S-a elaborat un concept pentru o mai bună utilizare a informaţiilor experimentale disponibile în vederea modelării datelor de echilibru fazic. S-a recurs la coeficienţi de activitate determinaţi prin cromatografie gazoasă şi s-a propus o combinaţie între modelul UNIFAC şi analiza factorială. În acest scop au fost discutate diferite metode de incremente privind posibilităţile unei extrapolări materiale, în special pentru amestecuri de componenţi cu catena lungă. S-au cercetat de asemenea şi posibilităţile micşorării erorilor experimentale.

Hauthal, W. H., Z. Chem., **18**, nr. 3, mart. 1978, p. 81—88

Influenţa modificării suportului asupra stabilităţii catalizatorilor pentru sinteza clorurii de vinil. Drept catalizatori pentru reacţia de hidroclorurare în fază gazoasă a acetilenei se utilizează clorura mercurică depusă pe suport de cărbune activat, caracteristicile catalizatorului în ansamblu fiind influenţate într-o mare măsură de cele ale suportului. Autorii au modificat suprafaţa suportului prin tratarea acesteia cu amoniac şi săruri de amoniu, la temperaturi cuprinse între 400—800°C. Verificaţi în procesul industrial, catalizatorii modificaţi au dat randamente superioare faţă de cei uzuali.

Malţeva, V. A. şi Panfilov, A. A., J. Pricl. Him., **51**, nr. 2, febr. 1978, p. 338—341.

INGINERIE CHIMICĂ

Dimensionarea cristalizoarelor. Odată cu creşterea capacităţii de producţie a unor produse cristaline s-a ridicat şi problema măririi dimensiunilor cristalizoarelor industriale. În articol se prezintă stadiul de cunoştinţe actuale necesare pentru dimensionarea unor asemenea cristalizoare industriale. Se arată că volumul unui cristalizor depinde de granulaţia cristalelor, de densitatea suspensiei, respectiv de procentul de substanţă solidă din suspensie, de suprasaturarea permisă, acest din urmă factor determinînd viteza de germinare şi viteza de creştere a cristalelor. Experienţele au arătat că la mărirea dimensiunilor unui cristalizor, prezintă importanţă, pe lîngă controlul suprasaturării, şi urmărirea în condiţii cît mai favorabile a dinamicii fluidului în cristalizor. Sînt menţionate diferite tehnici pentru măsurarea creşterii cristalelor şi metode pentru calcularea acesteia. Deoarece în multe cazuri creşterea cristalelor este controlată de transferul de masă determinant pentru transportul în soluţie, sînt discutate legităţile care determină coeficienţii de transport de masă ale particulelor în pat mobil sau în suspensii agitate. Deosebită atenţie se acordă problemei controlului şi dirijării mărimii granulelor în suspensie.
Articolul are 132 de referinţe bibliografice.

Mersmann, A. B., Beer, W. F şi Seifert, D., Chem. -Ing. — Tech., 50, nr. 2, febr. 1978, p. 65—76.

Metode de măsurare a transportului de masă convectiv. Analogia dintre transferul de moment, de căldură şi de masă a condus la dezvoltarea unui număr foarte mare de metode de măsurare locală. Această analogie a permis ca din determinarea unuia dintre coeficienţi, fie de moment, fie de căldură, fie de masă, să se poată determina ceilalţi doi coeficienţi, dacă condiţiile de analogie sînt îndeplinite. Ceamai simplă şi sensibilă metodă s-a dovedit a fi tehnica transferului de masă bazată pe principiul absorbţiei cu reacţie chimică şi reacţie de culoare. Ea se caracterizează printr-o mare exactitate de măsurare, simplitate în executare, mare capacitate de rezoluţie locală şi bună aplicabilitate pentru suprafeţe atît developate, cît şi nedevelopate. Evaluarea cantitativă se face cu ajutorul fotometriei de remisie. Sînt discutate exemple de posibilităţi de aplicare în industrie a tehnicii de transfer de masă la transferul de moment, de căldură şi de masă. În final sînt arătate diferite aspecte legate de aplicarea tehnicii de transfer de masă ca metodă practică de măsurarea turbulenţei.
Articolul are 74 de referinţe bibliografice.

Kottke, V. şi Blenke, H., Chem.-Ing.-Tech., **50**, nr. 2, febr. 1978. p. 81—90.

Înlăturarea dificultăţilor în procesele industriale de cristalizare. Se apreciază că majoritatea dificultăţilor care intervin în procesele industriale de cristalizare se datoresc cunoaşterii insuficiente a teoriei proceselor fizice de cristalizare, teoriile actuale ale cristalizării neputînd satisface toate nevoile practice. Singura rezolvare satisfăcătoare a problemelor legate de proiectarea şi construcţia instalaţiilor de cristalizare se poate obţine pe cale empirică, printr-un studiu aprofundat de laborator, procesele fizice de cristalizare fiind independente de masă şi putînd fi transpuse la scară mărită.
Se recomandă ca fiind cea mai indicată, metoda planificării statistice a experimentărilor şi se dau o serie de exemplificări din practica cristalizării industriale.

Adamski, T., Chemik, **31**, nr. 1, ian. 1978, p. 14—19.

Unele modificări în schemele de amplasare a aparaturii de control pot determina o economisire de energie. Aparatura de control din rafinării şi, în general, din instalaţii chimice nu realizează un consum de energie cît mai mic. Sînt arătate cazuri în care energia este risipită de (prin) aparatura de control. Prin aplicarea unor măsuri puţin costisitoare, prin care se realizează: modificarea amplasării în flux a regulatoarelor de debit, întrebuinţarea aburului de presiune joasă, schimbarea fluidului refrigerent (propanul cu butanul), reducerea lungimii unor circuite de răcire etc., se obţine o economisire importantă de energie. Exemplele analizate sînt discutate pe larg şi însoţite de scheme şi de date concrete.

Lieberman, N. P., Hydrocarbon Processing, **57**, nr. 2, febr. 1978, p. 93—98.

CHIMIE ANORGANICĂ

Manifestarea proprietăţilor de liant în sistemul $CdO-WO_3-H_2O$. S-a stabilit că sistemul $CdO-WO_3-H_2O$ prezintă caracteristici remarcabile de liant în diferite condiţii de întărire. Rezistenţa pieselor obţinute,

depinde în cea mai mare măsură de valoarea raportului molar CdO: WO_3. S-a studiat rezistența mostrelor presate obținute în sistemul cercetat și natura compușilor chimici care iau naștere. Deoarece wolframatul de cadmiu, care se formează final, prezintă o serie de caracteristici valoroase (grad de adeziune ridicat, proprietăți semiconductoare, luminiscență, rezistență la radiații γ și neutronică, proprietăți catalitice ș.a.), se apreciază că lianții din sistemul cercetat sînt de perspectivă.

Cemodanov, D. I. și Polozova, L. K., Izv. Vîshich Ucen. Zavad Him. i him. tehn., **21**, nr. 1, ian. 1978, p. 100—103.

O dovadă a pentacoordinării în complecșii de Ti(IV). Un studiu de rezonanță magnetică nucleară. S-au preparat complecși de dicetonato -Ti(IV) ($X_3Ti(dik)_2$(X = Cl, Br; dik = anionii de dipivaloilmetan și de benzoilacetonă), care posedă în aparență o stoechiometrie pentacoordinată; aceștia au fost studiați și în soluție de nitrobenzen, folosind metoda rezonanței magnetice nucleare la temperatură variabilă. Spectrele RMN indică prezența a două specii în echilibru și anume: un complex pentacoordinat $X_3Ti(dik)$ și un complex hexacoordinat $X_2Ti(dik)_2$. Datele se interpretează, admițînd o disociație simetrică a dimerului de titan (IV) hexacoordinat $(X_3Ti(dik)\mu)_2$ în doi monomeri pentacoordinați, care suferă apoi o reacție de disproporționare ducînd la o tetrahalogenură de titan tetracoordinat și la specii hexacoordinate $X_2Ti(dik)_2$..

Somogyvári, A. și Serpone, N., Can. J. Chem., **56**, nr. 3, feb. 1978, p. 316—139.

Extracția cobaltului bivalent cu amestecuri de acizi grași. S-a cercetat extracția Co(II) din soluții de sulfați cu amestecuri de acizi grași (în care predominau acizii erucic, oleic și stearic). S-au variat următorii parametri: *p*H-ul fazei apoase; concentrația agentului de extracție; concentrația cobaltului în soluția inițială. Au fost stabilite condițiile optime de extracție, în funcție de proporția folosită de acizi grași în solvent (petrol), *p*H-ul soluțiilor si concentrația ionilor de cobalt. Cercetările au dus la concluzia că amestecurile industriale de acizi grași se pot utiliza pentru extracția cobaltului fără o purificare prealabilă.

Copaci, S. și Santulea, I., J. Neorg. Him., **23**, nr. 2, febr. 1978, p. 468—470.

Obținerea disulfurii de reniu. Disulfura de reniu, ReS_2, a fost sintetizată prin reacția dintre perrenatul de potasiu și sulf, în topitura de sulfură de sodiu, conform reacției:

$$KReO_4 + 0{,}5Na_2S + 2{,}5S = ReS_2 + 0{,}5K_2SO_4 + 0{,}5Na_2SO_4.$$

Substanțele inițiale s-au amestecat, folosind un exces de 100% S și 300% Na_2S și apoi s-au menținut timp de 3 ore la temperatura de 800°C. Sulfura de reniu obținută cristalizează în sistemul hexagonal.

Kunev, D. K., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, **14**, nr. 2, febr. 1978, p. 232—235.

Hidroliza Co(II) la temperaturi ridicate. S-a studiat hidroliza Co(II) la temperaturi de pînă la 200°C, cu ajutorul unei celule de concentrație cu joncțiune lichidă de tipul $Pt(H_2) \mid H^+(a_1) \mid H^+(a_2) \mid (H_2)Pt$. S-a studiat efectul produs de variația *p*H-lui inițial al soluției și a concentrației cobaltului la diferite tării ionice. Hidroliza hidrotermală a soluțiilor de cobalt la *p*H-uri cuprinse între 3,9 și 9,6 este în acord cu echilibrul $Co^{2+} + H_2O \rightarrow CoOH^+ + H^+$. Speciile hidratate mai înalte nu sînt importante. Hidroliza crește cu temperatura și produce o acțiune tampon la 200°C. Se dau parametrii termodinamici ai speciilor hidrolizate.

Glasson, G. și Tewari, P. H., Can. J. Chem. **56**, nr. 4, 15 feb. 1978, p. 435—440

Reacțiile K_2PtCl_4 cu derivați de piridină în dimetilformamidă și sinteza compusului potasiu triclor (piridină) platină (II). S-au studiat reacțiile K_2PtCl_4 cu derivații de piridină I. (L = py = piridină, pic = picolină și lut = lutidină), în mediu de dimetilformamidă (DMF).

$$K_2PtCl_4 \xrightarrow[L]{-KCl} \underset{1}{K[Pt(L)Cl_3]} \xrightarrow[L]{} \underset{2}{cis-[Pt(L)_2Cl_2]} \xrightarrow[L]{}$$

$$\xrightarrow[L]{} \underset{3}{trans-[Pt(L)_2Cl_2]}$$

S-au izolat complecșii (I), randamentele descrescînd în ordinea 2,4 lut = 2—pic > 2,6—lut > 4—pic = py, ceea ce poate fi pus în legătură cu împiedicarea sterică a grupelor metilice în poziția orto. Compușii *cis* (2) pot fi convertiți în compuși (3), ligandul liber acționînd drept catalizator, iar (3) este produsul final al reacțiilor susmenționate. Compușii (3) pot fi obținuți și prin descompunerea unei soluții de $[Pt(L)_4]Cl_2$(L = py) în DMF, la temperatura ambiantă. Se face o comparație a reacțiilor de mai sus în apă și în DMF.

Kong, P. Ch. și Rochon, F. D., Can. J. Chem. **56**, nr. 4, feb. 1978, p. 441—445.

SUBSTANȚE PURE. SEMICONDUCTORI

Proprietățile electrice ale ortotitanaților elementelor pămînturilor rare. S-au studiat proprietățile electrice și magnetice ale ortotitanaților elementelor pămînturilor rare (A) de tipul $ATiO_3$, cu structură de perowskit, în seria cărora se constată, în urma variației naturii (A), o variație a stării electronilor *d* ai Ti^{3+}. Aceasta duce la trecerea de la conductibilitatea de tip metalic a $LaTiO_3$, la conductibilitatea de tip semiconductor a $NdTiO_3$ și a titanaților următori, precum și la variații importante ale valorilor susceptibilității magnetice, proporționale cu gradul de localizare al electronilor *d*.

Baznev, G. V. și Sveikin, G. P. Izv. Akad. Nauk S.S.S.R, Neorg. Materiali, **14**, nr. 2, febr. 1978, p. 267—271.

Obținerea și proprietățile peliculelor monocristaline de CdSb. Stibiura de cadmiu, CdSb, se utilizează frecvent drept material pentru termoelemente anizotrope. Autorii au elaborat o nouă metodă de obținere a peliculelor monocristaline de CdSb, folosind cristalizarea dirijată între doi suporți dielectrici (din SiO_2, ceramică aluminoasă, sticlă, siliciu, safir ș.a.). Studiul proprietăților peliculelor obținute a arătat că acestea au proprietăți similare cu cele ale monocristalelor individuale de CdSb.

Ponomarev, V. F., Padalko, A. G. și Sanîghin, V. P,. Izv. Akac. Nauk SSSR, **14**, nr. 2, febr. 1978, p. 207—209.

Sinteza peliculelor subțiri de seleniură de cadmiu. Peliculele epitaxiale de seleniură de cadmiu se utilizează în realizarea structurilor semiconductoare periodice pe baza cărora se construiesc aparate a căror funcționare este legată de apariția efectelor cuantice în suprarețea. Autorii au stabilit condițiile de lucru, descrise de o ecuație, care asigură obținerea peliculelor CdSe cu caracteristici optime ($T = 623°K$; $\Delta T = 100°$; $h = 6{,}5.10^{-8}m$) și au determinat energiile de activare ale procesului de formare al germenilor de cristalizare în diferite condiții termodinamice.

Muravieva, K. K., J Pricl. Him., **51**, nr. 2, febr. 1978, p. 241—244.

ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE

Cercetări asupra coprecipitării fosfaților în procesul de obținere a acidului fosforic prin procedeul bihidrat. S-a stabilit experimental că procesul de coprecipitare

a fosfaților cu gips nu se datorește în exclusivitate includerii izomorfe a fosfaților în masa de gips. Se emite ipoteza că un rol important în procesul de coprecipitare îl au procesele de adsorbție internă, pe direcția unor axe cristalografice. În afară de aceasta, compușii aluminiului, fierului, siliciului și fluorului, provoacă creșterea cantităților de fosfați coprecipitați, datorită fenomenelor de adsorbție superficială. Aceste fenomene sînt atenuate în cazul creșterii concentrației H_2SO_4 în proces, dispărînd total la concentrații mai mari de 4% H_2SO_4.

Schroeder, J. și Szczepanik, A., Przem. Chem., 57, nr. 1, ian. 1978, p. 32—34.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Procese pentru îndepărtarea gazelor acide. Pentru îndepărtarea gazelor acide din fluxurile gazoase rezultate la gazificarea cărbunilor, eficiența proceselor aplicate este determinată de presiunea parțială a gazelor acide în aceste fluxuri. Un studiu comparativ al instalațiilor pentru îndepărtarea gazelor acide a arătat că procesul Selexol este cel mai economic, atunci cînd presiunea parțială a gazelor acide este mai mare de 14 ata, în timp ce la presiuni parțiale sub această valoare, este de preferat procesul cu soluție de carbonat de potasiu. Pentru procesele de gazificare care operează la presiuni mari și care conduc la obținerea unor concentrații mari de gaze acide, s-au studiat comparativ următoarele procese de purificare: Selexol (solventul, eterul dimetilic al propilenglicolului), Rectisol (metanol), Benfield (soluție de carbonat de potasiu), Catacarb (soluție de săruri de potasiu) și DGA (diglicolamină). Pentru procesele de gazificare ce operează la presiuni mari, dar care produc gaze cu un conținut relativ mic de componenți acizi, s-au studiat comparativ precesele Benfield, Catacarb și Selexol.

Christensen, K. G. și Stupin, W. J., Hydrocarbon Processing, 57, nr. 2, febr. 1978, p. 125—130.

Probleme legate de exploatarea fabricilor de acid sulfuric care funcționează pe baza procedeului de dublă conversie. Se descrie tehnologia aplicată în prima fabrică de acid sulfuric din R.P. Polonă în care se aplică în prezent procedeul bazat pe dublă conversie. Fabrica are o capacitate de 100 000 t/an H_2SO_4 (recalculat pentru 100% H_2SO_4). Se prezintă schemele de principiu ale punctelor fundamentale din procesul tehnologic și se indică parametrii care trebuie respectați riguros în vederea asigurării permanente a unui grad înalt de conversie, a unui factor de utilizare a sulfului apropiat de cel teoretic, precum și a recuperării maxime a căldurii din proces.

Kowalewski, Z., Przem. Chem., 57, nr. 1, ian. 1978, p. 11—31

Oxidarea prin contact a acidului clorhidric prin procedeul Deacon modernizat. Principiul procedeului Deacon de oxidare a HCl, cunoscut de multă vreme, se bazează pe reacția:

$$4HCl + O_2 \rightarrow 2Cl_2 + 2H_2O; \quad \Delta H = -114{,}47 \text{ KJ}$$

Autorii au modernizat procedeul clasic, aplicîndu-l pentru valorificarea acidului clorhidric deșeu din industria organică. S-au testat peste 300 tipuri de catalizatori, rezultatele optime fiind obținute pe un catalizator de cupru. Încercările, efectuate într-o instalație pilot (se dă schema), au dat rezultate bune, procedeul elaborat fiind propus pentru industrializare.

Kepinski, J., Tilly, J. și Kalucki, K., Przem. Chem., 57, nr. 1, ian. 1978, p. 14—17.

CHIMIE ORGANICĂ

Substanțe humice și alte substanțe organice naturale din mediul acvatic. Cea mai mare parte din substanțele organice prezente în apele de suprafață (rîuri, lacuri) provine din surse naturale și nu din produsele secundare ale activității omului. Numărul acestor compuși organici este foarte mare, dar în articol se prezintă numai acizii humici, fulvici și organici. Sînt menționate metodele de extracție a acestora din apă, alte analize și se prezintă compoziția elementară, conținutul de grupe funcționale cu oxigen, alte proprietăți, pentru acizii humici și fulvici. Concentrațiile acestor acizi în apele de suprafață sînt de 1—5 p.p.m. Acizii organici sînt prezenți în concentrație totală de 0,5—2 p.p.m. și sînt: butiric, valeric, piruvic, lactic, succinic, adipic, oxalic, malonic, citric, tartric și malic.

Steelink, C., J. Chem. Educ., 54, nr. 10, oct. 1977, p. 599—603.

Fotoreacțiile iminofosforanelor. Iradierea N-ariltrifeniliminofosforanelor în solvenți inerți duce la o formare eficace de trifenilfosfină și de compuși diarilazo provenind de la substituentul N-aril al ilurii. Iradierea N-alchiltrifeniliminofosoforanelor duce la rearanjări ale substituenților N-alchilici asemănătoare celor observate în cursul iradierii azoturilor corespunzătoare. Trifeniliminofosforanele, care au la nivelul azotului substituenți putînd favoriza o delocalizare considerabilă a perechii de electroni liberi ai azotului (de ex. benzensulfonil sau benzoil), sînt fotostabili. S-a crezut, că se pot forma intermediari de nitrene, în cursul fotoreducerii iminofosforanelor fotolabile, însă toate încercările de a capta acești intermediari au rămas fără succes. De aceea, se consideră că, reacțiile au loc prin intermediul ilurilor excitate.

Yim, A. S., Akhtar, M. H., Unrau, A. M și Oehlschlager A. C., Can. J. Chem., 56, nr. 3, feb. 1978, p. 289—296.

Oxidarea diacetil-tetrahidro-bipiridinei cu oxigen gazos, într-un reactor static cu agitare și în reactor tubular cu turbo-peliculă. Oxidarea diacetil-tetrahidro-bipiridinei cu oxigen gazos, în fază lichidă, în absența unui catalizator decurge lent. Descompunerea hidroperoxizilor organici formați în cursul reacției este treapta determinantă de viteză (aceasta fiind deci, de natură chimică) și, în consecință, îmbunătățirea transferului de masă de oxigen realizabilă în reactorul tubular cu turbopeliculă nu are influență asupra vitezei de reacție. În prezență de catalizator, viteza de oxidare poate fi mărită considerabil, astfel încît, viteza de reacție globală va fi determinată de viteza de transfer de masă de oxigen, din care cauză reactorul tubular cu peliculă turbulentă asigurînd un transfer de masă intensiv poate fi utilizat în mod avantajos. Studiile cinetice au arătat că, mecanismul probabil al oxidării este o reacție în lanț, cu ramificație degenerată, cu radicali. Pentru interpretarea stoechiometrică a reacțiilor care au loc, autorul stabilește un mecanism molecular, pe care-l folosește ca model în simularea la calculator a procesului, cu scopul de a aprecia „coeficienții de viteză" aparenți ai treptelor de reacție, care intervin la dimensionarea reactorului.

Halász, J., Magy. Kém. Lapja, 32, nr. 11, noiemb. 1977, p. 565—569.

α-alcoxicarbonilarea compușilor carbonilici saturați. Sinteza 17α-hidroximetil 20-ceto-steroidelor. S-a arătat că, ionii enolat, în special enolații de litiu, obținuți prin reacția enol-acetaților de cetone saturate prin reacția cu metillitiu, pot fi nu numai alchilați și carboxilați, dar și alcoxicarbonați (în poziția α față de grupa cetonică inițială, saturată). Prin această metodă, 20-ceto-steroide saturate au fost transformate în 17α-metoxicarbonil-20-cetone. Astfel, din pregnenolonă, s-a preparat 17-metoxicarbonil-pregnenolona, care s-a convertit apoi în 17-hidroximetilprogesteronă și unii din esterii acesteia. Această metodă de preparare a analogilor hormonilor 17-hidroximetilați din grupa progestero-corticoidei este mai simplă și mai eficientă decît cea care implică o funcționalizare prin radicali liberi a grupei 17α-metilice.

Mukherjee, D. și Engel, Ch. R. Can. J. Chem. 56, nr. 3, feb. 1978, p. 410—418

Hidroliza vinil-eterilor. XI. Efectul substituției α-fenilice. Vitezele de hidroliză catalizată de H_3O^+ la 25°C a eterilor vinilici substituiți în poziția α cu grupă fenilică sau metilică nu sînt mult diferite: $k(CH_2 = CPhOEt)/k(CH_2 = CMeOEt) = 0,2$. S-a constatat că, acest rezultat neașteptat se explică prin două efecte: (1) o stabilizare preferențială a stării inițiale de către fenil și (2) o slabă interacțiune de rezonanță cu ionul de alcoxi-carboniu, care se dezvoltă în starea de tranziție și care este indus de caracterul asemănător cu un reactiv al stării de tranziție. Curba reprezentativă a relației lui Broensted pentru hidroliza 3-metoxi-indenului catalizată de acizi carboxilici și anionii de monofosfat duce la următorii parametri pentru teoria lui Marcus:

$$G_0^{\neq} = 3 \pm 1 \text{ kcal/mol și } w^{\sim} = 12 \pm 1 \text{ kcal/mol.}$$

Chiang, Y., Chwang, W. K., Kresge, A. J., Robinson, L. H., Sagatys, D. S. și Young, C.I. Can. J. Chem. **56**, nr. 4, feb. 1978, p. 456—460.

Prepararea ciclobutenonelor și ciclopent-2-enonelor prin ciclizări epoxi-sulfonice. Epoxisulfonele de tipul $PhSO_2(CH_2)_nCH(O)CH_2$ (n = 1,2) reacționează cu aproximativ 2 echivalenți de CH_3MgI în THF (tetrahidrofuran), dînd 3-fenilsulfonilciclobutanoli și 3-fenilsulfonilciclopentanoli cu randamente mergînd de la bun la excelent. 3-alchil-3-fenilsulfonilciclobutanolii și — ciclopentanolii pot fi obținuți fie pornind de la epoxizii substituiți în mod corespunzător, fie prin alchilarea dianionului 3-fenilsulfonil-cicloalcanolilor respectivi. Oxidarea acestor alcooli cu reactivul Jones urmată de un tratament al cetonelor brute cu trietilamină furnizează ciclobutenone și ciclopent-2-enone substituite în poziția 3.

Corbel, B., Decesare, J. M. și Durst, T. Can. J. Chem. **56**, nr. 4, feb. 1978, p. 505—511

INDUSTRIE ORGANICĂ

Deshidratarea etanolului la etilenă. În anumite situații, fabricarea etilenei din etanol, obținut la rîndul său din hidrați de carbon, poate deveni o cale atractivă, în comparație cu procesul de piroliză. În acest caz, o contribuție mare la costul de fabricație revine costului relativ ridicat al materiei prime. Sînt descrise două procedee de deshidratare catalitică a etanolului, unul cu strat fix, altul în strat fluidizat. Din analiza economică efectuată, rezultă un cost de fabricație a etilenei cu aproximativ 25% mai mic în cazul aplicării procedeului în strat fluidizat.

Tsao, U. și Reilly, J. W., Hydrocarbon Processing, **57**, nr. 2, febr, 1978, p. 133—136.

PETROCHIMIE

Îndepărtarea hidrocarburilor aromatice din fracțiunile de petrol. Limitele concentrației de hidrocarburi aromatice în extractul obținut la extracția fracțiunilor de petrol și de carburant pentru reactoare cu SO_2, depind de materia primă și de temperatura de operare. Obișnuit, la temperaturile uzuale la care se aplică extracția, 20—30% vol. din hidrocarburile parafinice și naftenice sînt pierdute în extract, prin aceasta randamentul diminuîndu-se. Aplicarea unui reflux de hidrocarburi parafinice C_6 poate mări randamentul extracției și concentrația aromaticelor în extract. Se prezintă un calcul riguros de proiectare a procesului în cazul aplicării unui reflux adecvat, calcul dezvoltat cu un calculator. Rezultatele sînt expuse în grafice și tabele, justificînd avantaje față de extracția convențională.

Chopra, S. J. și Mukhopadhyay, P. K., Hydrocarbon Processing, **57**, nr. 2, febr. 1978, p. 113—117.

CHIMIE ANALITICĂ

Analizor electrochimic pentru ozonul din atmosferă. Noul analizor este automatizat și permite o circulație continuă a atmosferei care se analizează. Se folosește ca senzor o celulă galvanică Hersch modificată. Proba de aer barbotează printr-o soluție de bromură, ozonul oxidînd Br^- la Br_2. Pe un catod de Pt, bromul elementar este redus la Br^-, în timp ce anodul, din carbon, suferă oxidarea formînd specii adsorbite: $C + 2HO^- \rightarrow (...CO) + H_2O + 2e^-$. Curentul este proporțional cu concentrația ozonului. Se descriu în amănunt analizorul și performanțele sale. Sensibilitatea instrumentului este de 0,01 p.p.m. Poate funcționa cîteva săptămîni fără intervenția vreunui operator și nu necesită calibrare cu o atmosferă standard ce conține ozon.

Possanzini, M. ș.a., La Riv. Combustibili, **31**, nr. 10, oct. 1977, p. 336—340.

Aplicarea metodelor cromatografice moderne în analiza produselor de sulfonare ale naftalinei. Au fost puse la punct și verificate în practică noi metode de identificare și dozare a izomerilor rezultați în urma sulfonării naftalinei. Metodele de identificare se bazează pe cromatografiere în strat subțire de celuloză, iar cele de determinări cantitative pe cromatografie de coloană, folosind drept umplutură produsul „Sephadex", iar drept fază mobilă — electroliți în soluție apoasă. Se descrie modul de lucru.

Ruzicka, K. și Obruba, K., Chem. Prům., **28**, nr. 1, ian. 1978, p. 34—36.

APE REZIDUALE

Metode de analiză a tensidelor în apă și ape reziduale, avînd în vedere îndeosebi tensidele cationactive. Tensidele cationactive reprezintă sectorul de utilizare cantitativ cel mai redus (circa 1,5%) dintre agenții activi de suprafață. Ele se găsesc în special în apele reziduale provenite din industria textilă. De aceea, determinarea lor analitică prezintă importanță la ora actuală în primul rînd sub aspect local. Este de așteptat însă, ca pe viitor, apele reziduale menajere să conțină cantități crescînde de cationo-tenside, ca urmare a utilizării acestora pentru finisarea țesăturilor. Majoritatea acestor compuși avînd efecte bacteriostatice și bactericide, apele care îi conțin pot influența procesele biologice din instalațiile de epurare a apelor reziduale. În articol se descrie o metodă pentru determinarea cationo-tensidelor în domeniul microgramelor, cu ajutorul cromatografiei în strat subțire cantitative; domeniul de încredere al acestei metode este cuprins între $\pm 0,6 - \pm 1,7$ micrograme. Determinările efectuate pe ape reziduale filtrate sînt valabile între 0,04 și 0,4 mg/l tenside cationactive. Amestecuri de tenside cationactive și nonil-fenol 10 EO în apă pură au putut fi separate pe placă, regăsindu-se 94—104% ±10% din componenții individuali. Astfel, cromatografia în strat subțire se dovedește a fi o nouă posibilitate de determinare a tensidelor cationactive în concentrațiile scontate în ape și ape reziduale.

Michelsen, E. R., Seifen-Ole-Fette-Wachse, **104**, nr. 4, mart. 1978, p. 93—98

▲ ▲ ▲

recenzii

***: Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie. Seltenerdelemente: Sc, Y, La und Lantanide. **Teil B 1:** Geschichtliches, Stellung in Periodensystem, Abtrennung aus den Rohstoffen; **Teil B 2:** Trennung der Seltenerdelemente voneinander, Darstellung der Metalle, Verwendung, Toxikologie; **Teil C 3:** Fluoride, Oxidfluoride und zügehörige Alkalidoppelverbindungen. **Tratatul Gmelin de chimie anorganică. Elementele pămînturi rare: Sc, Y, La şi Lantanide. Vol. B 1. Istoric, poziţia în sistemul periodic, separare din materiile prime minerale. Vol. B 2. Separarea pămînturilor rare între ele, obţinerea metalelor, întrebuinţări, toxicologie. Vol. C 3: fluoruri, oxifluoruri şi compuşi dubli cu metalele alcaline.** Springer Verlag; Berlin, Heidelberg, New York, 1976.

Volumul B 1 (184 pag., 15 figuri) continuă prezentarea chimiei pămînturilor rare, începută în volumele anterioare. Astfel, în volumul A 1 s-a făcut un istoric al descoperirii pămînturilor rare şi al răspîndirii lor, iar în volumul A 2 (apărut în 1973) s-a tratat despre răspîndirea şi comportarea scandiului în cosmos şi pe pămînt. Volumul B 1 prezintă istoricul descoperirii prometiului (elementul 61), tratează despre proprietăţile atomilor pămînturilor rare, face o comparaţie între proprietăţile atomilor şi ionilor acestor elemente şi prezintă apoi metodele de extragere din materia primă brută. Sînt înfăţişate eforturile îndreptate spre căutarea elementului 61 în natură şi apoi sinteza lui artificială. Această parte constituie o lectură interesantă, elementul 61 fiind descris pe rînd sub numele de illiniu, florenţiu, cicloniu — denumiri astăzi uitate — şi în fine, după identificarea lui certă, de prometiu.

Masele atomice ale pămînturilor rare (cap. 2) sînt date cu valorile sugerate de IUPAC în 1973, dar sînt prezentate şi valorile atribuite în perioada 1926—1962. Se dau date şi despre distribuţia diferiţilor izotopi ai elementelor citate.

Proprietăţile atomilor şi ionilor din seria lantanidelor (cap. 3) sînt tratate comparativ, în relaţie cu structura lor electronică, în mod detaliat, de către Chr. K. Joergensen, un specialist recunoscut în domeniul spectroscopiei chimice. Acest capitol este scris în limba engleză, spre deosebire de restul cărţii, care a apărut în limba germană.

Capitolul 4, care constituie cea mai mare parte a volumului, descrie metodele de laborator şi industriale de extragere a pămînturilor rare din minereurile care conţin şi alte elemente. În această etapă se realizează o îmbogăţire a materiei prime şi apoi extragerea unui amestec de compuşi ai pămînturilor rare. Se dă o listă cuprinzînd mineralele ce conţin pămînturi rare, apoi sînt prezentate metodele de îmbogăţire (gravimetrice, magnetice şi electrostatice, flotaţie etc.), procedeele de dezagregare şi de separare de elementele străine. În acest scop este utilizată o gamă bogată de procedee de laborator şi industriale, care cuprind metode de precipitare, dizolvare, oxidare şi reducere selectivă, separare electrolitică, extracţie cu solvenţi, schimb ionic, cristalizare fracţionată, cromatografie etc. În această fază se obţin concentrate care conţin amestecuri de pămînturi rare, ce trebuie supuse unor operaţii ulterioare.

Volumul B 2 (283 pag., 6 figuri) tratează despre separarea pămînturilor rare între ele. Volumul începe cu o bibliografie generală, deosebit de utilă celor ce se interesează de pămînturile rare şi de separarea lor. Capitolul 1.1 descrie metodele preparative (de laborator) clasice (precipitare fracţionată, hidroliză fracţionată, descompunere termică fracţionată, dizolvare selectivă, cristalizare fracţionată, separări bazate pe oxidări sau reduceri selective, extracţie cu amalgam), precum şi metodele moderne care folosesc schimbul ionic, extracţia cu solvenţi, separări cromatografice sau electrolitice, adsorbţie selectivă, distilare şi difuziune termică etc. Capitolul 1.2 descrie metodele de separare industrială, clasice şi moderne. O atenţie deosebită se acordă extracţiei cu tributilfosfat, acizi mono- şi polialchilfosforici, amine şi alţi agenţi de extracţie. Capitolul 2 descrie metodele de obţinere a metalelor în stare pură (prin reducere metalotermică, procedee electrolitice, reducere cu carbon, procedee de rafinare, testarea purităţii).

În capitolul 3 sînt prezentate utilizările pămînturilor rare. Acest capitol este deosebit de interesant, pămînturile rare fiind utilizate, printre altele, în aliaje speciale, pentru îmbunătăţirea calităţii oţelurilor, în electrozi de sudură, filtre de raze X, materiale catodice, construcţia reactoarelor nucleare, baterii termonucleare, surse de radiaţii, catalizatori, conservarea hidrogenului etc. Ultimul capitol, toxicologie, este scurt deoarece compuşii pămînturilor rare sînt în general netoxici.

Valoarea deosebită a volumului constă în prezentarea detaliată a unor informaţii deosebit de valoroase despre obţinerea pămînturilor rare. Fără îndoială, această carte va fi căutată cu asiduitate de toţi cei care utilizează într-un fel sau altul metale din familia pămînturilor rare.

Volumul C 3 (439 pag. 98 figuri) descrie chimia fluorurilor, oxofluorurilor, hidroxofluorurilor, fluoronitrurilor şi fluorometalaţilor alcalini ai pămînturilor rare (preparări, structură, spectre, proprietăţi) urmînd ca aplicaţiile tehnice ale acestor compuşi (de exemplu în materiale luminiscente) să fie tratate într-un volum viitor. Datorită importanţei lor tehnice (de exemplu în tehnica laserilor, tehnologia nucleară, construcţia de electrozi ion-sensibili) şi ştiinţifice, trifluorurile pămînturilor rare au fost studiate deosebit de detaliat. Volumul adună şi prezintă exhaustiv rezultatele dispersate într-un număr foarte mare de publicaţii, adeseori greu sau de loc accesibile. Prin aceasta, volumul este o sursă inegalabilă de date despre combinaţiile pămînturilor rare şi specialistului, care aplică în diverse domenii aceste combinaţii i se oferă o documentare bogată şi deosebit de utilă. În prefaţă se precizează că sînt în lucru şi alte volume care vor trata, la fel de detaliat, toate clasele de compuşi ai pămînturilor rare, astfel că atunci cînd seria va fi completă, cititorul va avea la dispoziţie o sursă unică de informaţii. Menţionăm că pînă în prezent au apărut în total (incluzînd şi volumele recenzate aici) 9 volume dedicate pămînturilor rare (volumele A 1—2 despre istoric şi surse naturale; volumele B 1—4 despre separarea şi proprietăţile metalelor; volumele C 1—3 despre combinaţiile chimice); în afară de volumul A-1, apărut în 1938, toate celelalte sînt de dată recentă, fiind apărute în perioada 1973—1976.

I. HAIDUC

A. M. SCHWARTZ, J. W. PERRI, J. BERCH: Surface active agents and Detergents. **Agenţi activi de suprafaţă şi detergenţi,** Vol. II. Robert E. Krieger Publishing Company — Hutington New-York — 1977, 869 pag.

Această carte, de fapt o monografie despre chimia şi tehnologia agenţilor activi de suprafaţă, suplimentează şi extinde ediţia originală apărută în anul 1958.

Volumul I se ocupă cu probleme de ordin teoretic, în timp ce în volumul II, specialistul, inginer tehnolog sau cercetător, se poate documenta pe larg în legătură cu multiplele aspecte economice şi tehnologice din acest domeniu vast al industriei chimice.

Volumul II cuprinde patru părţi, 32 de capitole şi un foarte mare număr de trimiteri bibliografice. Cîteva consideraţii de marketing aflate în introducere informează cititorul despre evoluţia în timp a industriei de săpunuri naturale în comparaţie cu dezvoltarea impetuoasă a detergenţilor. Deşi ponderea pe ansamblu a săpunurilor naturale a scăzut, totuşi pe viitor nu se prevede o înlocuire totală a acestora, deoarece detergenţii prezintă unele certe inconveniente faţă de săpunurile naturale, care nu sînt toxice, nu se degradează la aer şi la umiditate şi se pot comercializa în diverse forme fizice.

În partea I sînt descrise metodele industriale de sintetizat, agenţii tensioactivi, clasificaţi în funcţie de polaritatea grupelor funcţionale hidrofile în anionici, cationici, neionici şi cu structură amfionică.

Din grupa celor anionici fac parte acizii carboxilici cu număr mare de atomi de carbon în moleculă, esterii sulfurici obţinuţi din alcooli graşi sau din olefine cu C_8—C_{16}, alcanosulfonaţi obţinuţi prin reacţie de sulfoclorurare Reed, alchilsulfonaţii (cei mai importanţi deter-

genţi sintetici), între care o mare extindere în practică o are în prezent dodecilbenzensulfonatul de sodiu.

Din grupa agenţilor tensioactivi cationici se cunosc amine grase primare şi secundare şi săruri cuaternare de anionici, sub formă de clorhidraţi. Agenţii tensioactivi neionici, mai noi utilizaţi în practică, sînt esterii polietilenoxidici ai alchilfenolilor, esterii polietenoxici, ca şi alţi compuşi ce conţin grupe polietenoxi legate de alte grupe funcţionale, cum ar fi —OH, —C≡N sau —CO—NH—.

În continuare, monografia trece în revistă cei mai noi agenţi activi de suprafaţă, avînd variate utilizări practice: compuşii organosiliconici, organofosforici, compuşii perfluoraţi, ca şi polimerii cu proprietăţi tensioactive (polimerii carboxilici, polimerii sulfonaţi şi sulfataţi, polivinilpiridinele etc.).

În partea a II-a, cititorul se poate informa despre multiplele utilizări ale substanţelor cu proprietăţi tensioactive.

O deosebită atenţie se acordă în lucrare sistemelor neapoase. Substanţele folosite la gresare, lubrifianţii, inhibitorii de coroziune, detergenţii şi aditivii pentru dispersie, antiemulgatorii ca şi antispumanţii care se utilizează în medii neapoase au rolul de a proteja instalaţiile şi motoarele în funcţiune împotriva efectului coroziv, al umidităţii şi al aerului, dar în acelaşi timp, toţi aceşti agenţi tensioactivi trebuie să posede şi proprietatea de a rezista la temperaturi şi presiuni înalte.

Astfel de proprietăţi le au acizii alchilsulfonoamidoacetici, alchilmercaptoacetici, alchilsulfoxidacetici, sărurile lor şi derivaţii lor funcţionali.

Proprietatea antiseptică a săpunului natural este cunoscută de multă vreme. Unele substanţe tensioactive cationice depăşesc cu mult puterea dezinfectantă a săpunurilor fiind utilizate ca germicide şi fungicide.

Printre acestea se numără în mod deosebit sărurile cuaternare cu lanţ lung ale piridinei de tipul Emulseptului.

Detergenţii folosiţi pentru uz casnic au un efect corosiv ce se manifestă în timp asupra obiectelor de aluminiu şi oţel inoxidabil. Din această cauză, aceştia se amestecă în diverse proporţii cu alţi agenţi tensioactivi de tipul aminelor grase (etilendiamine, dietilentriamine) cu necunoscute proprietăţi anticorosive.

O altă largă utilizare a agenţilor activi de suprafaţă se află în industria textilă. Astfel sărurile de aluminiu ale acizilor graşi, uleiurile siliconice ca şi sărurile cuaternare cu lanţ lung ale piridinei sînt folosite cu succes la impermeabilizarea ţesăturilor, în timp ce o altă gamă de agenţi tensioactivi (în special cationici) sînt utilizaţi la operaţia de înmuiere din fabricile de confecţii. De asemenea împregnarea firelor şi a fibrelor artificiale cu agenţi tensioactivi purtînd sarcini multiple conferă acestora proprietăţi antistatice, prevenind accidentele prin electrocutare şi autoaprindere. În ultima vreme sînt studiate amestecurile de agenţi activi de suprafaţă din cele mai diferite clase de substanţe tensioactive, urmărindu-se conjugarea efectelor de spălare, spumare, dispersie, înmuiere sau de inhibare a coroziunii. Din această cauză a fost necesară apariţia şi dezvoltarea unor metode analitice, chimice şi fizice pentru studierea comportărilor agenţilor activi de suprafaţă şi a auxiliarilor lor, în cele mai diverse situaţii cerute de tehnologia modernă. Aceste metode sînt descrise în capitolul 14 al monografiei.

Partea a III-a se ocupă cu chimia fizică şi coloidală a agenţilor activi de suprafaţă, studiind aspectele teoretice şi practice legate de unele fenomene specifice ce au loc la interfaţa lichid—lichid şi interfaţa lichid—solid.

De asemenea se discută formarea şi structura miceliilor, efectele de spumare şi antispumare, de udare şi de întîndere. În capitolul 20 sînt studiate fenomenele de emulsie şi dispersie, iar în capitolul 21 efectul de detergent, trecîndu-se în revistă factorii de care depinde acesta din urmă (natura substratului, puterea de solubilizare, adezivitatea, puterea de spumare, efectul electrocinetic).

Ultima parte este rezervată aplicaţiilor în industrie şi în alte domenii de activitate ale agenţilor activi de suprafaţă.

În industria textilă cea mai mare cantitate de substanţe tensioactive este folosită la spălare. Problema centrală a spălării este înlăturarea definitivă a murdăriei prin evitarea redispunerii acesteia pe suprafaţa materialului textil. Lucrul acesta se realizează în mod spectaculos prin amestecarea detergenţilor cu carboximetilceluloza. Şi în alte industrii spălarea joacă un însemnat rol în finisarea produselor finite (ambalaje, sticlă şi ceramică, produse din mase plastice). Problemele ridicate de aceste industrii din punctul de vedere al tehnicii spălării sînt tratate în capitolul 23. Unele aplicaţii ale substanţelor tensioactive în medicină şi cosmetică sînt arătate în capitolul 25. În capitolul 26 se descrie utilizarea agenţilor tensioactivi în procesul de flotaţie la separarea minereurilor şi a metalelor de steril. Eficienţa economică a flotaţiei depinde în mare măsură de alegerea adecvată a agentului flotator.

În ultimele capitole ale monografiei sînt prezentate şi alte industrii sau sectoare economice în care întîlnim agenţi activi de suprafaţă. Se poate afirma că acest gen de substanţe, rod al gîndirii ştiinţifice şi tehnice contemporane, prin multiplele lor proprietăţi şi aplicaţii practice îşi aduc o contribuţie însemnată la rezolvarea problemelor complexe impuse de o societate devenită din zi în zi mai tehnologică.

FL. IORDACHE

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
OFICIUL DE INFORMARE DOCUMENTARĂ PENTRU INDUSTRIA CHIMICĂ

REVISTA DE CHIMIE
Calea Plevnei 139, telefon 49.22.60, CP 2010, Bucureşti, Sectorul VII

Editor şi administrator: I.P.A.C. — Bucureşti, str. Bosianu 27—29, sectorul V; telefon 15 25 80; cont virament 30.14.5.03.40. BN R.S.R., filiala sectorului 1; abonamente şi comenzi de publicitate se primesc pe adresa editurii; de vînzare la librăriile din ţară; preţul unui exemplar: 8 lei. Cititorii din străinătate se pot abona prin ILEXIM, Departamentul export—import presă, P.O. Box 136—137. Telex 11226, str. 13 Decembrie nr. 3, Bucureşti, România. Taxele poştale achitate anticipat conform aprobării DGPTc 137/10567/1977.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică". Calea Şerban Vodă nr. 133—135, Bucureşti

Index 44304

ROMANIA'S CHEMICAL INDUSTRY

participates yearly in 35 international fairs and exhibitions

THE ROMANIAN CHEMICAL FERTILIZER INDUSTRY

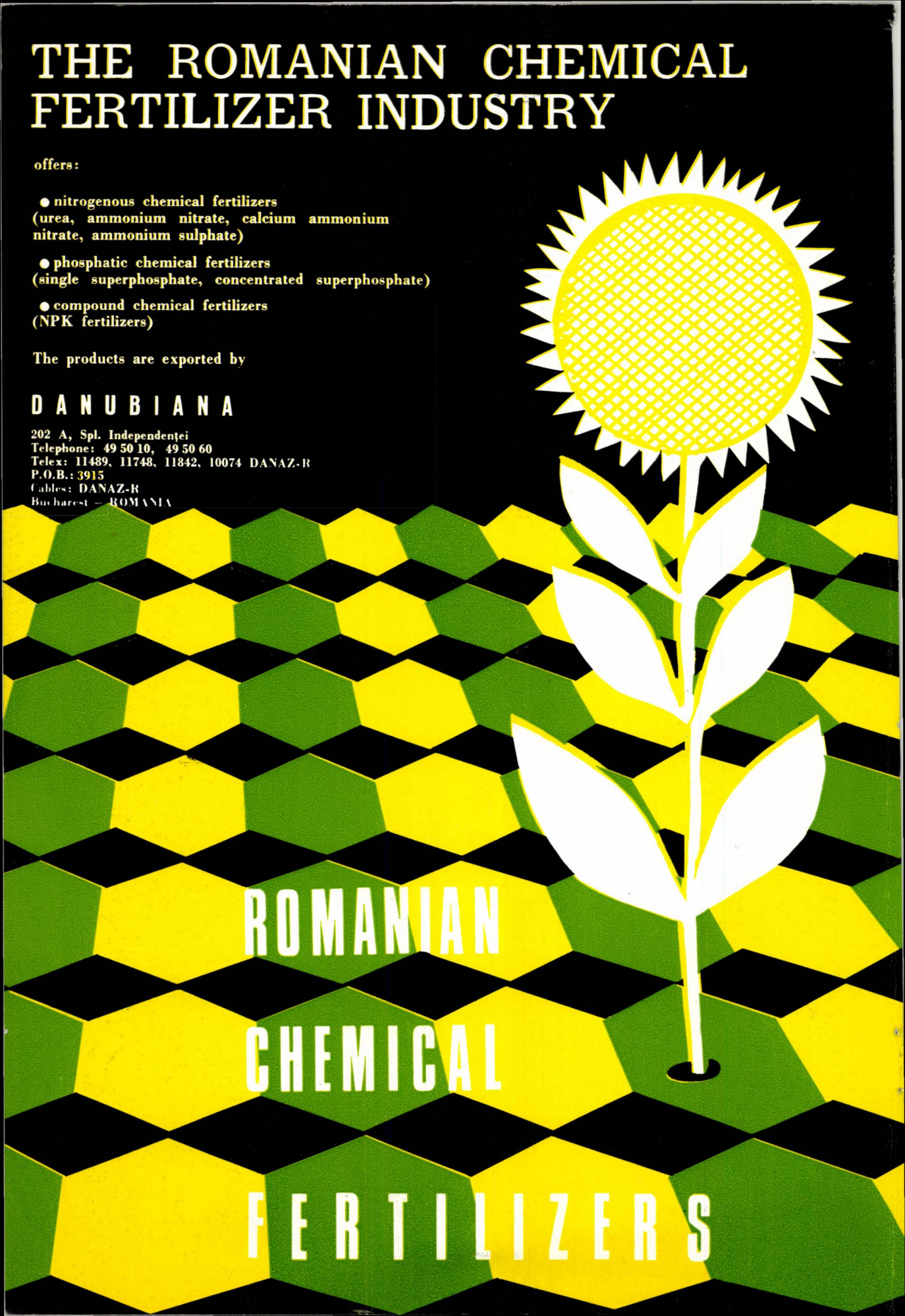
offers:

- nitrogenous chemical fertilizers (urea, ammonium nitrate, calcium ammonium nitrate, ammonium sulphate)
- phosphatic chemical fertilizers (single superphosphate, concentrated superphosphate)
- compound chemical fertilizers (NPK fertilizers)

The products are exported by

DANUBIANA

202 A, Spl. Independenței
Telephone: 49 50 10, 49 50 60
Telex: 11489, 11748, 11842, 10074 DANAZ-R
P.O.B.: 3915
Cables: DANAZ-R
Bucharest – ROMANIA

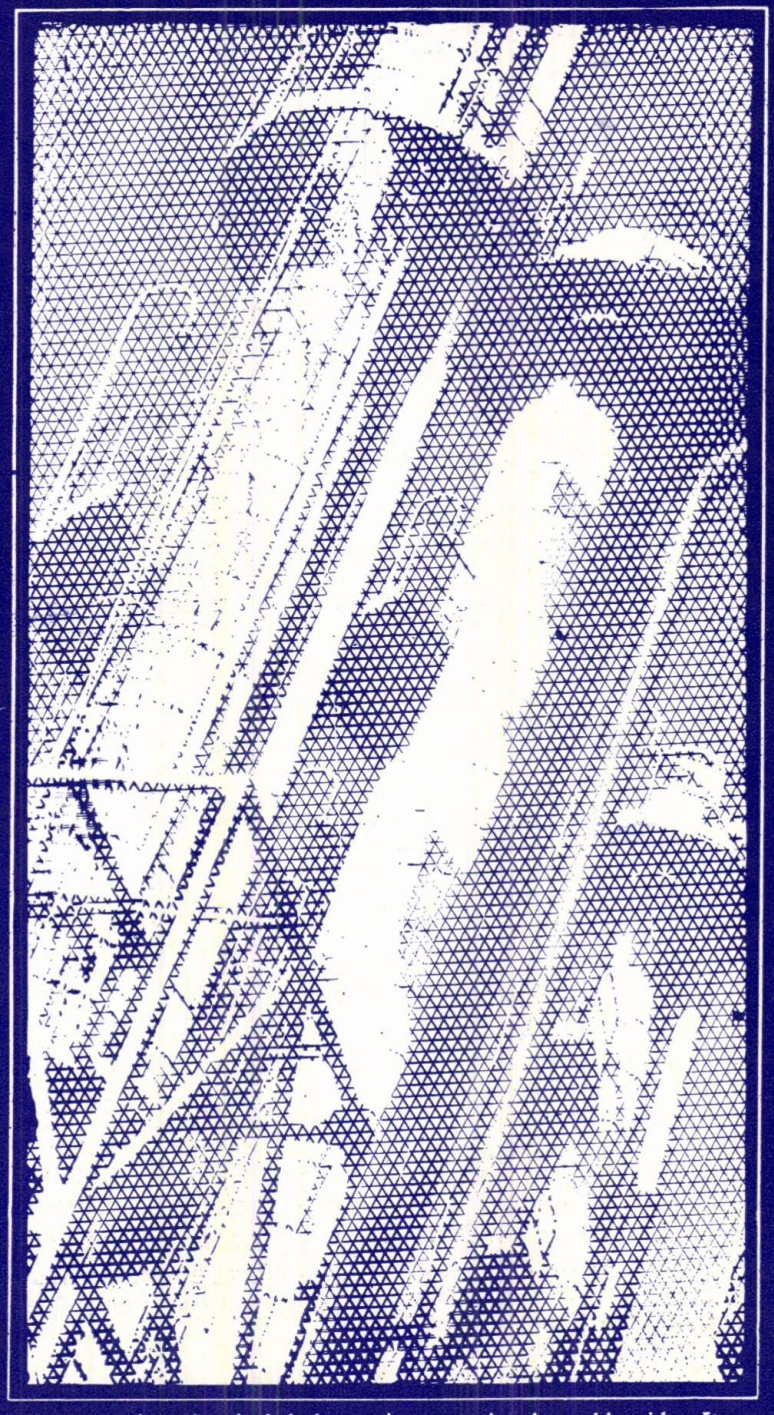


THE ROMANIAN CHEMICAL INDUSTRY

Ranks tenth in the world in the output of chemicals

Has the highest industrial development rate (17 %)

Exports chemicals to over 100 countries



The Romanian chemical industry is appreciated world wide. Its foreign trade companies are:

CHIMIMPORTEXPORT PETROLEXPORT DANUBIANA

Tîrgul Internațional de la Leipzig

REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

3—10 septembrie 1978

De mare interes pentru specialiști:

„Mașini pentru prelucrarea maselor plastice"

În domeniul prelucrării maselor plastice apar permanent noi tehnologii și mașini.
Întreprinderi specializate de renume mondial, prezintă la Tîrgul internațional de la Leipzig ultimele noutăți. Sînt prezentate, totodată, instalații și produse chimice din circa 20 de țări. Cu această ocazie vor fi organizate conferințe pe profil, consultații și acțiuni de informare a beneficiarilor.

Informații privind călătoria și permisele pentru vizitarea tîrgului se pot obține de la O.N.T. Carpați sau de la Reprezentanța comercială a Ambasadei R.D. Germane în R.S. România, Calea Dorobanților nr. 14, București. O.N.T. Carpați organizează călătorii pentru grupuri de experți însoțite de ghizi, cu vizitarea gratuită a tîrgului și cu participarea la conferințe de specialitate.

INTERNATIONAL FAIR

LEIPZIG

GERMAN DEMOCRATIC REPUBLIC

Autumn edition
3—10 September 1978

ROMANIA

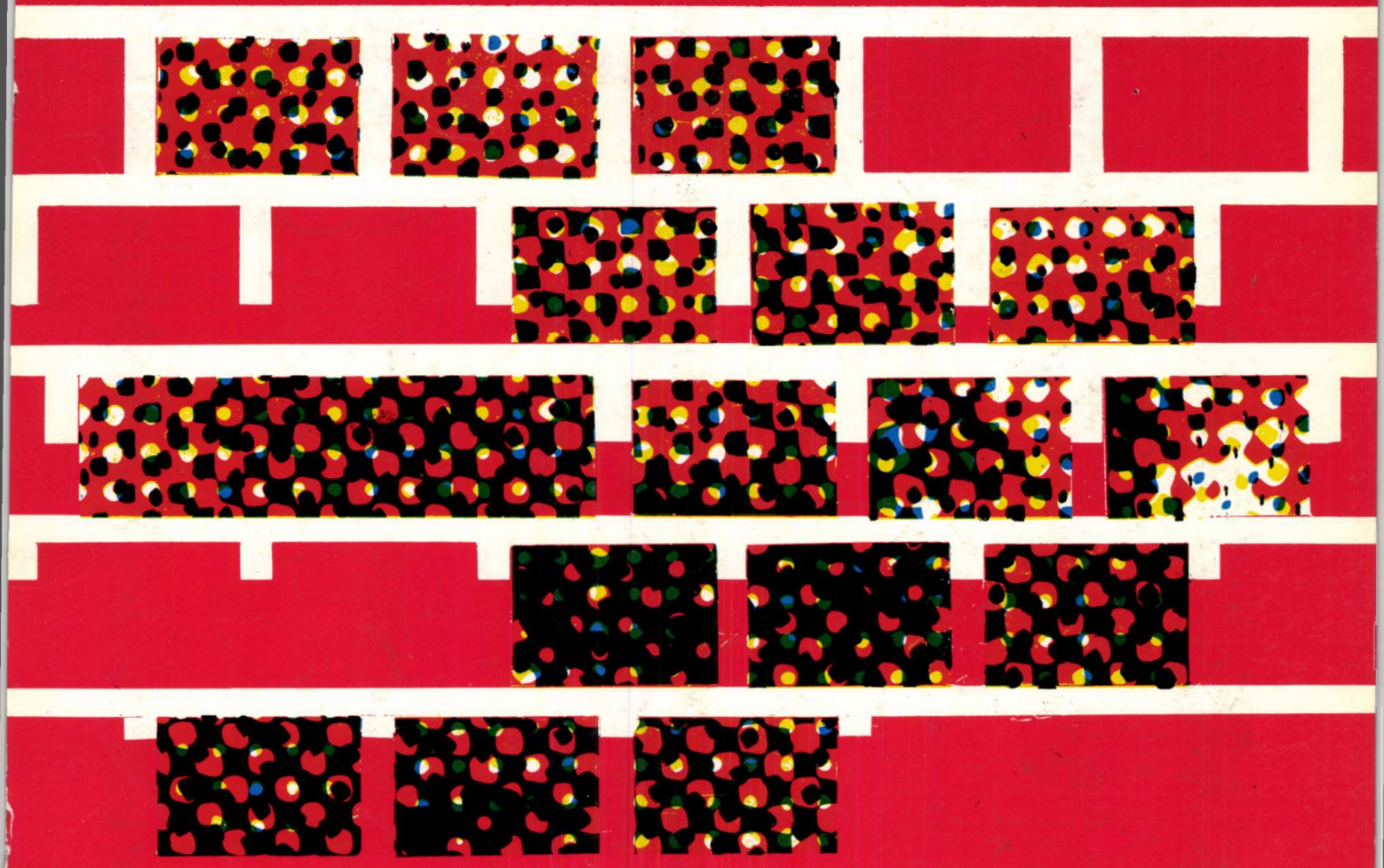
IS PRESENT AT THE INTERNATIONAL FAIR LEIPZIG '78 BY ITS FOREIGN TRADE COMPANIES:

- CHIMIMPORTEXPORT — exporter of basic chemical products, medicinal drugs, pharmaceuticals, reagents, synthetic resins, dyestuffs, paints, varnishes, inks, cosmetics, detergents, soaps.
- DANUBIANA — exporter of chemical fertilizers, tyres, plastics mouldings, chemical fibres and yarns.
- PETROLEXPORT — exporter of petroleum products.

We should be very honoured to welcome you at the Hall No 2 and DRESDNER HOF where we could have detailed talks about trade relations between your representatives and the specialized foreign trade companies of the Chemical Industry of Romania.

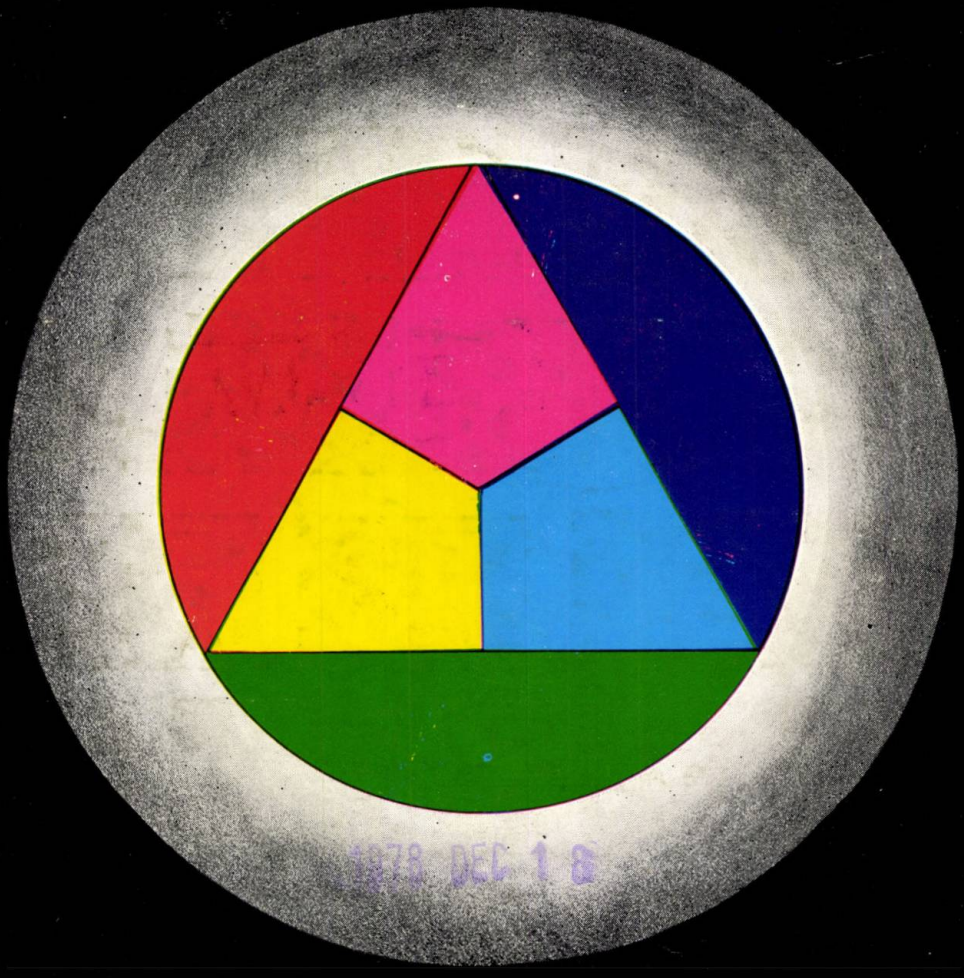
PUBLICOM

ROMANIAN
PLASTICS MATERIALS



ROSEVIL® and OLTVIL® — polyvinyl chloride
ROPOL® and ARGETENA® — polyethylene
ARGETER® — polystyrene
ARGEPOL® — acrylonitrile butadienestyrenic copolymers

Exporter:
CHIMIMPORTEXPORT
Foreign Trade Company
Bucharest — ROMANIA
10, Republicii Bvd.,
Telephone: 16.06.36;
P.O.B.: 525; Telex: 011184,
011185; Cables:
CHIMIMPORTEXPORT —
Bucharest — Romania



1978 DEC 18

ROMANIAN PAINTS AND VARNISHES

The Romanian paints and varnishes industry produces by its up-to-date units POLICOLOR-Bucharest, AZUR-Timişoara and SINTEZA-Oradea

- about 2200 grades of paints and varnishes on oil and synthetic resins basis, with wide utility in industry and as consumer goods
- about 750 grades of printing inks

A great deal of these products are exported to 20 countries throughout the world by

CHIMIMPORTEXPORT
BUCUREŞTI

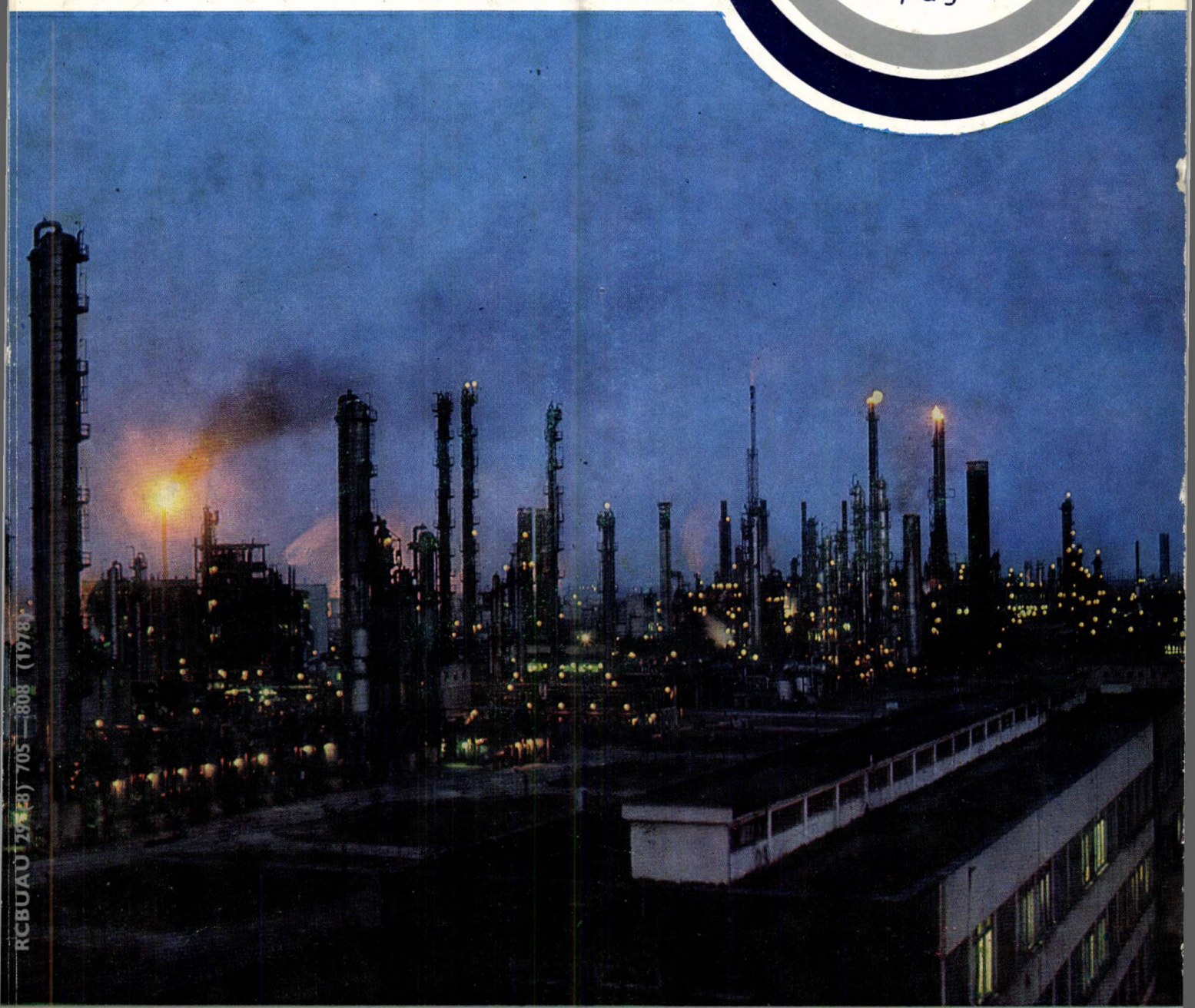
CHIMIMPORTEXPORT
10, Republicii Bvd.
Telephone: 16 06 36
Telex: 011184, 011185
P.O.B.: 525
Cables: CHIMIMPORTEXPORT
Bucharest — ROMANIA

E 1446

revista de chimie

* chimie
* inginerie chimică
* utilaj chimic

* august 1978 *
8
Vol. 29 • pag. 705 – 808



RCBUAU 29(8) 705—808 (1978)

* INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE * BUCUREȘTI – ROMÂNIA *

ROMANIAN COSMETIC TOILET SOAPS

The toilet soaps made from superior raw materials compete with the highest quality soaps of the countries specialized in.

Cosmetic toilet soaps tested by the high medical staff are compatible with epidermis.

Exporter:
CHIMIMPORTEXPORT
10, Republicii Bvd.
Telephone: 16 06 36
Telex: 011184, 011185
P.O.B.: 525
Bucharest — ROMANIA

1978 NOV 9

revista de chimie

ORGAN AL INSTITUTULUI CENTRAL DE CHIMIE
MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

• chimie
• inginerie chimică
• utilaj chimic

august 1978
8
vol. 29 • pag. 705 – 808

* * *

Vizita de lucru a tovarășului Nicolae Ceaușescu pe platforma industrială Midia-Năvodari 709

* * *

Tovarășul Nicolae Ceaușescu a vizitat Tîrgul de mostre de bunuri de consum 711

V. BUTUCEA, M. ANDONIAN, C. GEORGESCU și I. DIACONESCU

Activitatea catalizatorilor Ziegler – Natta pe bază de $TiCl_3$ la polimerizarea propilenei. II. Catalizatori pe bază de $TiCl_3$ depusă pe suporți. 713

R. LIPKOVICS, G. POP și M. MIHĂILESCU

Contribuții la valorificarea unor componenți polimerizabili din benzina de piroliză. I. Considerații privind compoziția benzinelor de piroliză 718

P. ONU, V. ABABI, C. LUCA și N. BÎLBĂ

Contribuții la cunoașterea posibilităților de valorificare a produsului lichid rezultat de la degradarea termică a deșeurilor de cauciuc 722

F. G. BĂNICĂ

Dependența curenților polarografici de înălțimea coloanei de mercur în cazul treptelor cinetice și catalitice 726

C. FIROIU și I. GRUIA

Aspecte tehnico-economice privind industria electrochimică organică 731

S. PETRESCU, V. PETRESCU și I. GALASIU

Curentul de difuziune în electrodul halogen – cărbune activ în halogenuri topite 735

L. ONICIU, E. RUS, E. SCHMIDT și V. TOPAN

Pilă de combustie metanol/aer 739

L. FILIPESCU, M. CEAUȘESCU, și A. BĂRBULESCU

Echilibrul solid-lichid în sistemul cuaternar KNO_2 – KNO_3 – H_2O – CH_3OH 742

C. MANDRAVEL, M. BREZEANU și M. GUȚUL

Combinații complexe heteropolinucleare ale cobaltului și zincului conținînd hidrazina ca ligand. I 747

I. PRECUP, L. TERTIȘCO, D. IVĂNESCU, D. GRIGORIU, I. FARCAȘ, T. MASALSKY și ST. DESPA

Aspecte privind limitările impuse de extracția cu reflux de extract cu o compoziție diferită de a extractului finit. III. Stabilirea metodei analitice de calcul și a programului pentru utilizarea sistemelor automate de calcul 750

A. WOINAROSCHY

Optimizarea planului de producție a instalațiilor pentru obținerea consecutivă a mai multor produse 754

R. DOBRE, I. DRIMUȘ și M. MUCSI

Capacitatea de protecție a fosfatului și cromatului de diciclohexilamină utilizate în diverse medii agresive 759

L. DARADICS

Studiul structurii substanțelor tensioactive prin piroliză și cromatografie în fază gazoasă. II. Tensidele neionogene și anionactive 764

A. BARBĂLATĂ, GH. STOICA, A. CARACULACU și S. IDRICEANU

Analiza diaminodibenzilului prin cromatografie în strat subțire 771

GH. ENE și M. BUȘEGEANU

Calculul parametrilor funcționali ai aparatului de difuziune a zahărului tip RT_2 774

SCURTE COMUNICĂRI

GH. BALICA, H. PÎRVĂNESCU și V. PETRESCU

O nouă metodă de dozare spectrofotometrică a acidului salicilic 780

T. LÁSZLÓ

Dispozitiv pentru dizolvări speciale 781

● Cronică 708 ● Noutăți pe meridiane 782 ● Din țările socialiste 787 ● Documentare 789 ● Recenzii 788, 798, 799, 800 ● Brevete 717, 725, 741, 746, 749, 753, 758, 763, 770, 779

COPERTA: Combinatul petrochimic-Pitești. Vedere parțială

CONTENTS

V. BUTUCEA, M. ANDONIAN, C. GEORGESCU, I. DIACONESCU

The Activity of the Ziegler – Natta Catalysts Based on $TiCl_3$ at Propylene Polymerization. II. Catalysts Based on $TiCl_3$ Deposited on Supports 713

R. LIPKOVICS, G. POP, M. MIHĂILESCU

Contributions to the Turning to Account of Some Polymerizable Components from Pyrolysis Petrols. I. Considerations concerning the Composition of Pyrolysis Petrol Composition 718

P. ONU, V. ABABI, C. LUCA. N. BÎLBĂ

Contributions to the Knowledge of the Possibilities of Turning to Account the Liquid Product Resulting from the Thermal Degradation of Rubber Wastes 722

F. G. BĂNICĂ

The Dependence of Polarographic Currents on the Mercury Head in the Case of the Kinetic and Catalytic Waves 726

C. FIROIU, I. GRUIA

Some Technical and Economic Aspects concerning the Organic Electrochemical Industry 731

S. PETRESCU, V. PETRESCU, I. GALASIU

The Diffusion Current in the Halogen – Active Carbon Electrode in Molten Halides 735

L. ONICIU, E. RUS, E. SCHMIDT, V. TOPAN

Methanol-Air Fuel Cell 739

L. FILIPESCU, M. CEAUŞESCU, A. BĂRBULESCU

The Solid-Liquid Equilibrium in the Cuaternary System $KNO_2-KNO_3-H_2O-CH_3OH$ 742

C. MANDRAVEL, M. BREZEANU, M. GUŢUL

The Complex Heteropolynuclear Combinations of Cobalt and Zinc Containing Hydrazine as Ligand 747

I. PRECUP, L. TERTIŞCO, D. IVĂNESCU, D. GRIGORIU, I. FARCAŞ, T. MASALSKY, ST. DESPA

Some Aspects Concerning the Limitations Imposed by the Extraction with Extract Reflux of a Composition Differing from that of the Finished Product. III. Establishing of the Analytical Calculus Method and of the Programme for Using the Automatic Calculus Systems 750

A. WOINAROSCHY

The Optimizing of the Production Plan of the Plants for the Consecutive Obtention of Several Products 754

R. DOBRE, I. DRIMUŞ, M. MUCSI

The Protection Capacity of the Dicyclohexylamine Phosphate and Chromate Used in Various Aggressive Media 759

L. DARADICS

Studying the Structure of the Tensioactive Substances by Means of Pyrolysis and Gas-Chromatography. II. The Non-Ionogenous and Anion-Active Tensides 764

A. BARBĂLATĂ, GH. STOICA, A. CARACULACU, S. IDRICEANU

The Analysis of Diaminodibenzyl by Thin-Layer Chromatography 771

GH. ENE, M. BUŞEGEANU

Concernind the Calculus of the Working Parameters of the RT_2-Type Sugar Diffusion Device 774

BRIEF REPORTS

GH. BALICA, H. PÎRVĂNESCU, V. PETRESCU

A New Spectrophotometric Determination Method of Salicylic Acid 780

T. LÁSZLÓ

A Device for Special Dissolutions 781

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:

Revista de Chimie, Calea Plevnei, nr. 139, Bucureşti, C.P. 2010 România

COVER: The Petrochemical Combine – P.teşti. Partial View

СОДЕРЖАНИЕ

В. БУТУЧА, М. АНДОНИАН, К. ДЖОРДЖЕСКУ, И. ДИАКОНЕСКУ

Активность катализаторов типа Циглер-Натта на основе $TiCl_3$ при полимеризации пропилена. II. Катализаторы на основе $TiCl_3$ отложенного на суппорт 713

Р. ЛИПКОВИЧ, А. ПОП, М. МИХЭЙЛЕСКУ

Вклад в освоение некоторых полимеризуемых составляющих пиролизного бензина. I. Соображения касающиеся состава пиролизных бензинов 718

П. ОНУ, В. АБАБИ, К. ЛУКА, Н. БЫЛБЭ

Вклад в изучении возможностей освоения жидкого продукта получаемого при термическом разложении резиновых отходов 722

Ф.Г. БЭНИКЭ

Зависимость полярографических токов от высоты ртутного столба при кинетических и каталитических стадиях 726

К. ФИРОЮ, И. ГРУЯ

Технико-экономические проблемы органической электрохимической промышленности 731

С. ПЕТРЕСКУ, В. ПЕТРЕСКУ, И. ГАЛАСИУ

Диффузионный ток в электроде галоген — активный уголь в расплавленных галоидах 735

Л. ОНИЧУ, Е. РУС, Е. ШМИДТ, В. ТОПАН

Топливный элемент метанол воздух 739

Л. ФИЛИПЕСКУ, М. ЧАУШЕСКУ, А. БЭРБУЛЕСКУ

Равновесие жидкость — твердое тело в кватернарной системе $KNO_2—KNO_3—H_2O—CH_3OH$ 742

К. МАНДРАВЕЛ, М. БРЕЗЯНУ, М. ГУЦУЛ

Комплексные гетерополинуклеарные соединения кобальта и цинка, содержащие гидразин в качестве лиганда. I 747

И. ПРЕКУП, Л. ТЕРЦИШКО, Д. ИВЭНЕСКУ, Д. ГРИГОРИУ, И. ФАРКАШ, Т. МАСАЛЬСКИЙ, СТ. ДЕСПА

Некоторые проблемы связаные с ограничениями налагаемыми экстракцией с рециркуляцией экстракта имеющего отличный от конечного экстракта состав. III. Установление аналитического вычислительного метода и программы для использования автоматических вычислительных систем 750

А. ВОЙНАРОСКИ

Оптимизация производственного плана для установок последовательной выработки нескольких продуктов 750

Р. ДОБРЕ, И. ДРИМУШ, М. МУЧИ

Защитная способность дициклогексиламиновых фосфата и хромата, используемых в разных агрессивных средах 759

Л. ДАРАДИКС

Изучение структуры поверхностноактивных веществ методом пиролиза и газовой хроматографии. II. Неионогенные и анионактивные тенсиды 764

А. БАРБЭЛАТЭ, Г. СТОЙКА, А. КАРАКУЛАКУ, С. ИДРИЧАНУ

Анализ диаминодибензила методом тонкопленочной газовой хроматографии 771

Г. ЕНЕ, М. БУШЕДЖАНУ

К вычислению функциональных параметров аппарата типа RT_2 для диффузии сахара 774

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Г. БАЛИКА, Х. ПЫРВЭНЕСКУ, В. ПЕТРЕСКУ

Новый метод спектрофотометрического дозирования салициловой кислоты 780

Т. ЛАСЛО

Устройство для специальных растворений 781

Желающие вступить в переписку с авторами могут обратиться по следующему адресу:

Revista de Chimie, Calea Plevnei, nr. 139, Bucureşti, C.P. 2010 România,

ОБЛОЖКА: Петрохимический комбинат в Питешти. Деталь

INHALT

V. BUTUCEA, M. ANDONIAN, C. GEORGESCU, I. DIACONESCU

Aktivität der Ziegler-Natta-Katalysatoren auf $TiCl_3$-Basis in der Propylenpolymerisation. II. Auf Träger abgesetzte Katalysatoren auf $TiCl_3$-Basis 713

R. LIPKOVICS, A. POP, M. MIHĂILESCU

Beiträge zur Nutzung einiger polymerisierbare Komponenten aus Pyrolysebenzin. I. Erwägungen in bezug auf die Zusammensetzung der Pyrolysebenzine 718

P. ONU, V. ABABI, C. LUCA, N. BÎLBĂ

Beiträge zur Kenntnis der Verwertungsmöglichkeiten des, beim thermischen Abbau der Kautschukrückstände anfallenden flüssigen Produkts 722

F. G. BĂNICĂ

Abhängigkeit der Polarographieströmungen von der Höhe der Quecksilbersäule im Falle kinetischer und katalytischer Stufen 726

C. FIROIU, I. GRUIA

Technisch-ökonomische Aspekte der organisch-elektrochemischen Industrie 731

S. PETRESCU. V. PETRESCU, I. GALASIU

Diffusionsstrom in der Halogen-Aktivkohlenelektrode im geschmolzenen Halogenur 735

L. ONICIU, E. RUS, E. SCHMIDT, V. TOPAN

Brennzelle Methanol/Luft 739

L. FILIPESCU, M. CEAUŞESCU, A. BĂRBULESCU

Fest-flüssiges Gleichgewicht im quaternären System $KNO_2-KNO_3-H_2O-CH_3OH$ 742

C. MANDRAVEL, M. BREZEANU, M. GUŢUL

Heteropolynukleare komplexe Verbindungen des Kobalts und Zinns mit Hydrazid als Ligand. I 747

I. PRECUP, L. TERTIŞCO, D. IVĂNESCU, D. GRIGORIU, I. FARCAŞ, T. MASALSKY, ST. DESPA

Einige Aspekte der, durch die Extraktion mit Extraktrückfluss anderer Zusammensetzung als die des Endextrakts bedingten Begrenzungen. III. Festlegung der analytischen Rechenmethode und des Programms für die Anwendung der Automatrechenschematas 750

AL. WOINAROSCHY

Optimisierung des Produktionsplans der Anlagen für die nachfolgenden Gewinnung mehreren Produkte 754

R. DOBRE, I. DRIMUŞ, M. MUCSI

Schutzkapazität des in verschiedenen Aggressionsmedien verwendeten Phosphates und Dizyklohexylaminchromates 759

L. DARADICS

Gefügeuntersuchung der oberflächenaktiven Stoffe durch Pyrolyse und Gaschromatographie. II. Nichtionogene und anionaktive Tenside 764

A. BARBĂLATĂ, GH. STOICA, A. CARACULACU, S. IDRICEANU

Analyse des Diamindibenzyls durch Dünnschichtchromatographie 771

GH. ENE, M. BUŞEGEANU

Über die Berechnung der Betriebsparameter des Apparates für Zuckerdiffusion vom Typ RT_2 774

KURZNACHRICHTEN

GH. BALICA, H. PÎRVĂNESCU, V. PETRESCU

Ein neues spektrophotometrisches Dosierungsverfahren der Salizylsäure 780

T. LASZLO

Vorrichtung für spezielle Auflösungen 781

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an Revista de Chimie, Calea Plevnei, nr. 139, Bucureşti, C.P. 2010, România

TITELSEITE: Das petrochemische Kombinat – Piteşti. Teilansicht

SOMMAIRE

V. BUTUCEA, M. ANDONIAN, C. GEORGESCU, I. DIACONESCU

L'activité des catalyseurs Ziegler – Natta à base de $TiCl_3$ à la polymérisation du propylène. II. Catalyseurs à base de $TiCl_3$ déposé sur supports 713

R. LIPKOVICS, A. POP, M. MIHĂILESCU

Contributions à la mise en valeur de certains composants polymérisables de l'essence de pyrolyse. I. Considérations sur la composition des essences de pyrolyse 718

P. ONU, V. ABABI, C. LUCA, N. BÎLBĂ

Contributions à la connaissance des possibilités de mettre en valeur le produit liquide résulté de la dégradation thermique des déchets de caoutchouc 722

F. G. BĂNICĂ

La dépendance des courants de la polarographie de la hauteur de la colonne de mercure dans le cas des degrés cinétiques et catalytiques 726

C. FIROIU, I GRUIA

Aspects techniques et économiques concernant l'industrie électrochimique organique 731

S. PETRESCU, V. PETRESCU, I. GALASIU

Le courant de diffusion dans l'électrode halogène-charbon actif dans les halogénures fondues 735

L. ONICIU, E. RUS, E. SCHMIDT, V. TOPAN

Pile de combustion méthanol/air 739

L. FILIPESCU, M. CEAUŞESCU, A. BĂRBULESCU

L'équilibre solide-liquide dans le système quaternaire $KNO_2-KNO_3-H_2O-CH_3OH$ 742

C. MANDRAVEL, M. BREZEANU, M. GUŢUL

Combinaisons complexes hétérodinucléaires du cobalt et du zinc contenant de l'hydrazine comme ligand. I 747

I. PRECUP, L. TERTIŞCO, D. IVĂNESCU, D. GRIGORIU, I. FARCAŞ, T. MASALSKY, ST. DESPA

Certains aspects des limitations imposées par l'extraction à reflux d'extrait ayant une composition différente de celle de l'extrait fini. III. Etablissement de la méthode analytique du calcul et du programme pour l'utilisation des systèmes automatiques de calcul 750

A. WOINAROSCHY

Optimisation du plan de production des installations pour l'obtention consécutive de plusieurs produits 754

R. DOBRE, I. DRIMUŞ, M. MUCSI

La capacité de protection du phosphate et du chromate de dicyclohéxylamine utilisés dans différents mileux agressifs 759

L. DARADICS

Etude de la structure des substances tensioactives par la pyrolyse et la chromatographie gazeuse. II. Les tensides nonionogènes et anion-actives 764

A. BARBĂLATĂ, GH. STOICA, A. CARACULACU, S. IDRICEANU

L'analyse du diaminodibenzyl par chromatographie en couche mince 771

GH. ENE, M. BUŞEGEANU

Le calcul des paramètres fonctionnels de l'appareil de diffusion du sucre type RT_2 774

BREVES COMMUNICATIONS

GH. BALICA, H. PÎRVĂNESCU, V. PETRESCU

Une nouvelle méthode pour le dosage spectrophotométrique de l'acide salicylique 780

T. LASZLO

Dispositif pour les dissolutions spéciales 781

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, Calea Plevnei, nr. 139, Bucureşti, C.P 2010, România

LA COUVERTURE: Le Combinat Petrochimique de Piteşti. Vue partielle

Premiile Academiei Republicii Socialiste România pe anul 1976 pentru chimie

În ziua de 13 iulie a.c., a avut loc decernarea premiilor Academiei Republicii Socialiste România pe anul 1976.

În domeniul chimiei au fost distinse cu:

Premiul „Nicolae Teclu" — a) Lucrarea „Tehnologie pentru obținerea alcoolului furfurilic". Autori: Elena-Aurelia Corlățeanu, Maria-Magdalena Voicu, Iosif Gross, Ana-Maria Dănceanu-Lupescu; — b) Lucrarea „Procedeu și instalație pentru obținerea acidului fosforic pur și concentrat prin extracție cu solvenți". Autori: Iuliu Moldovan, Marinela Man, Ion Strugaru, Elena Criș, Nicolae Popovici; — c) Lucrarea „Tehnologie de obținere a unui copoliester termoadeziv pe bază de polietilen tereftalat modificat cu dimetiladipat". Autori: Maria Opriș, Mihaela Drăghici, Angela Ștefănescu; — d) Lucrarea „Cristale lichide pentru dispozitive de afișaj". Autori: Elian Mihai, Drăghici Constantin, Petride Horia, Iancu Ovidiu, Vasilescu Simona.

Premiul „Gheorghe Spacu" — a) Lucrarea „Emulgatori pentru produse fitofarmaceutice și procedeu de obținere a lor". Autori: Eugenia Rodica Stoica, Margareta Marșeu și alți colaboratori; — b) Lucrarea „Tehnologie de obținere a derivaților bistio-ureido-benzenilor (metoben sau metiltiofanat) fungicide sistemice cu spectru larg de acțiune". Autori: Emil Georgescu, Ștefan Curcăneanu, Georgeta Popescu și alți colaboratori; — c) Lucrarea „Tehnologii de obținere a unor esteri acrilici utilizați ca materii prime pentru fabricarea de auxiliari pentru industria de pielărie, textilă, construcții, hîrtie, mase plastice". Autori: Dan Șandru, Hildegard Schotsch, Francisc Nan, Margareta Nicolau, Nicoleta Teodoruț; — d) Grup de lucrări din domeniul cineticii neizoterme. Autori: Eugen Segal, Dumitru Fătu.

* * *

Conferirea de înalte distincții ale Republicii Socialiste România unor unități ale industriei chimice

Tovarășul Nicolae Ceaușescu, secretar general al Partidului Comunist Român, președintele Republicii Socialiste România, a înmînat, în ziua de 6 iulie a.c., la Palatul Marii Adunări Naționale, înalte distincții ale Republicii Socialiste România și diplome de onoare unor organizații județene de partid, consilii populare județene, unități economice și institute de cercetare și proiectare, pentru rezultatele deosebite obținute în anul 1977 în îndeplinirea și depășirea planului național unic de dezvoltare economico-socială și a angajamentelor asumate, pentru ocuparea locurilor I, II și III în întrecerea dintre organizațiile județene de partid în industrie, construcții agricultură și silvicultură, transporturi și circulația mărfurilor și pentru contribuția adusă la dezvoltarea economiei în ansamblu.

Conferirea acestor înalte ordine ale Republicii Socialiste România dovedește marea prețuire și aleasa cinstire pe care conducerea partidului și statului, personal tovarășul Nicolae Ceaușescu, le acordă activității pline de abnegație desfășurate de muncitorii, țăranii și intelectualii patriei noastre, de toți oamenii muncii — români, maghiari, germani și alte naționalități — pentru dezvoltarea și înflorirea continuă a României, pentru înălțarea scumpei noastre patrii pe treptele luminoase ale civilizației socialiste și comuniste.

„Adresînd cele mai călduroase felicitări tuturor oamenilor muncii din județele, întreprinderile, cooperativele și institutele care s-au evidențiat în anul trecut, a spus tovarășul Nicolae Ceaușescu în cuvîntarea rostită cu acest prilej, cred că veți fi de acord cu mine să adresăm, totodată, felicitări oamenilor muncii din toate județele, tuturor acelora care au muncit și înfăptuit cu succes planul de dezvoltare economico-socială a țării. Pînă la urmă, înfăptuirea planului pe 1977 cu o depășire importantă se datorește activității oamenilor muncii, fără deosebire de naționalitate, a întregului nostru popor, a tuturor organizațiilor de partid".

Referindu-se la planurile de dezvoltare economico-socială pe ultimii doi ani ai cincinalului 1979—1980, secretarul general al partidului a subliniat că „Există condiții de a realiza o producție industrială de peste 120 de miliarde lei în plus față de prevederile cincinalului. Și în agricultură sînt condiții pentru a obține recolte bune. De asemenea, și în transporturi, cercetare și proiectare, în celelalte sectoare putem obține în următoarea jumătate a cincinalului rezultate mult mai bune. În acest scop să ridicăm întreaga noastră activitate pe o treaptă superioară, astfel încît să realizăm sarcinile puse de Congresul al XI-lea privind afirmarea în toate domeniile a revoluției tehnico-științifice, a noului, trecînd de la acumularea cantitativă la o calitate nouă".

Cuvîntarea secretarului general al partidului a fost subliniată în repetate rînduri cu aplauze îndelungi, expresie a hotărîrii tuturor celor prezenți, al întregului popor de a urma neabătut politica și cuvîntul partidului, îndemnul tovarășului Nicolae Ceaușescu de a munci cu toată priceperea, energia și dăruirea pentru a obține în viitor rezultate tot mai bune, care să justifice din plin încrederea și prețuirea de care se bucură, pentru propășirea și înflorirea patriei noastre, Republica Socialistă România.

Pentru rezultatele deosebite obținute în anul 1977 în întrecerea dintre institutele de cercetare științifică s-a decernat Ordinul Steaua Republicii Socialiste România clasa I, pentru locul I — Institutului de cercetări chimice — ICECHIM — București.

Totodată, s-au înmînat înalte distincții pentru rezultatele obținute în întrecerea socialistă dintre unitățile industriale: Ordinul Muncii clasa I, pentru locul I — Combinatului chimic Făgăraș; Ordinul Muncii clasa II-a, pentru locul II — Întreprinderii de prelucrare a maselor plastice București; Ordinul Muncii clasa III-a, pentru locul III — Combinatului de articole tehnice din cauciuc Pitești și Întreprinderii de produse cosmetice „Miraj" București.

În numele tuturor oamenilor muncii din activitatea de cercetare științifică și dezvoltare tehnologică din țara noatră, tovarășul Iancu Drăgan, director al Institutului de cercetări metalurgice din București a exprimat recunoștință vie și mulțumiri pentru distincțiile acordate. Vorbitorul a subliniat că „Rezultatele obținute în primii doi ani și jumătate ai acestui cincinal în activitatea de cercetare ca și în toate domeniile de activitate, care vor permite ca în cîțiva ani România să ajungă la nivelul țărilor cu dezvoltare medie, se datoresc energiei și ritmurilor dinamice pe care partidul, secretarul său general, tovarășul Nicolae Ceaușescu, le impun întregii munci de partid și activității de stat, pentru înfăptuirea societății socialiste multilateral dezvoltate în scumpa noastră patrie, Republica Socialistă România.

Realizările obținute pînă în prezent, precum și întreaga concepție de dezvoltare a activității de cercetare științifică și progres tehnic din țara noastră sînt legate direct de munca neobosită a tovarășei academician Elena Ceaușescu, savant de renume mondial, onorat de înalte foruri științifice pe plan mondial".

În încheiere vorbitorul a asigurat pe secretarul general al partidului că toți cercetătorii, inginerii tehnologi, toți specialiștii din activitatea de introducere a progresului tehnic vor depune toate eforturile pentru îndeplinirea sarcinilor ce le revin, demonstrînd adeziunea deplină la politica partidului de valorificare la cote de maximă eficiență a potențialului științific și tehnologic național, adeziunea la politica internă și externă a partidului.

Vizita de lucru a tovarășului Nicolae Ceaușescu pe platforma industrială Midia-Năvodari

Tovarășul Nicolae Ceaușescu, secretar general al Partidului Comunist Român, președintele Republicii, s-a aflat în ziua de 9 august a.c., din nou, în mijlocul unor colective muncitorești — de data aceasta din județul Constanța.

Contactul direct cu munca și viața oamenilor, examinarea la fața locului a activității ce se desfășoară în toate domeniile economiei naționale, conferă, ca de fiecare dată, întîlnirilor de lucru ale secretarului general al partidului valoarea unor importante contribuții la perfecționarea vieții sociale menite să impulsioneze activitatea productivă, să mobilizeze potențialul tehnic și uman de care dispunem, să stimuleze capacitatea de creație în vederea înfăptuirii obiectivelor stabilite de Congresul al XI-lea și Conferința Națională ale partidului. Această nouă vizită de lucru a tovarășului Nicolae Ceaușescu a fost consacrată, în principal, analizării activității ce se desfășoară pe un mare șantier de investiții al acestui cincinal — platforma industrială Midia-Năvodari —, dinamizării activității constructorilor acestui important obiectiv al industriei chimice, modernizării activității portuare la principala poartă maritimă a țării.

Secretarul general al partidului a fost însoțit, în această vizită, de tovarășa Elena Ceaușescu, de tovarășii Cornel Burtică, Gheorghe Cioară, Ion Ioniță, Gheorghe Oprea, Richard Winter.

În toate momentele vizitei, de-a lungul itinerariului străbătut, tovarășul Nicolae Ceaușescu, tovarășa Elena Ceaușescu, ceilalți tovarăși din conducerea partidului și statului au fost întîmpinați de oamenii muncii din județul Constanța cu deosebită stimă, cu sentimente de caldă dragoste, expresie a recunoștinței lor pentru activitatea neobosită desfășurată de secretarul general al partidului în slujba înfloririi patriei, față de grija pe care o acordă dezvoltării tuturor regiunilor țării, pentru îmbunătățirea permanentă a condițiilor de muncă și viață ale oamenilor muncii.

★

Elicopterul prezidențial a aterizat pe noua platformă industrială dobrogeană — Midia-Năvodari, unde, la indicația secretarului general al partidului, se construiește cel mai mare obiectiv al chimiei românești din actualul cincinal, care cuprinde o rafinărie de țiței, un combinat petrochimic, o centrală electrică și de termoficare, precum și un port maritim. Mii de constructori și cetățeni au făcut secretarului general al partidului o primire entuziastă, exprimîndu-și deosebita satisfacție de a-l avea din nou în mijlocul lor. S-a aplaudat îndelung, s-a aclamat cu însuflețire: « Ceaușescu — P.C.R.! » « Ceaușescu și poporul! ».

Tovarășul Nicolae Ceaușescu, tovarășa Elena Ceaușescu, ceilalți tovarăși din conducerea de partid și de stat au fost salutați de tovarășul Ion Tudor, prim secretar al Comitetului județean Constanța al P.C.R.

Aici, pe platforma industrială Midia-Năvodari, care se înalță pe un teren de circa 48 de hectare, în totalitate impropriu agriculturii, secretarul general al partidului a examinat, în fața unor planșe, stadiul realizării noilor obiective economice, care prezintă o deosebită importanță pentru ridicarea potențialului industrial al județului Constanța. Cea mai avansată unitate este rafinăria, care în final va prelucra anual 3,5 milioane tone de țiței, acesta constituind materia primă pentru Combinatul petrochimic. Datorită ritmului susținut de lucru, rafinăria urmează să intre în probe tehnologice la sfîrșitul acestui an. Se află în plină desfășurare construcția Combinatului petrochimic; la unele instalații a început montajul agregatelor tehnologice. Centrala electrică și de termoficare se află în stadiul de montaj, urmînd ca și aceasta să fie dată în exploatare pînă la sfîrșitul acestui an. La portul maritim se află în construcție digul de larg, urmînd ca pînă în anul 1980 să intre în funcțiune primele dane pentru produse chimice și petroliere.

În dialogul purtat cu beneficiarii și constructorii, cu miniștrii, tovarășul Nicolae Ceaușescu s-a interesat de unele soluții adoptate în construcții, de modul în care decurge aprovizionarea cu materiale și utilaje a șantierului, de ritmul de construcție. S-a subliniat că noua platformă industrială Midia-Năvodari reprezintă o sinteză a unui înalt grad de utilizare a inteligenței românești. Atît tehnologiile, cît și instalațiile sînt concepute și realizate în întregime în țara noastră la nivelul cerințelor cincinalului revoluției tehnico-științifice, asigurîndu-se valorificarea la un grad superior a țițeiului. La elaborarea studiului tehnico-economic a proiectelor sale a colaborat un mare număr de specialiști cu bogată experiență din mai multe unități de cercetare și proiectare, un aport deosebit aducînd Institutul central de chimie, precum și cadre didactice din învățămîntul superior. În atenția specialiștilor care au conceput această mare platformă industrială a stat respectarea indicațiilor date de secretarul general al partidului pentru realizarea unei platforme industriale unitare care să dispună de dotări comune, asigurînd în felul acesta atît o densitate a construcțiilor industriale cît și o eficiență sporită a investițiilor.

Subliniind necesitatea grăbirii lucrărilor acestor importante obiective economice, tovarășul Nicolae Ceaușescu a cerut constructorilor și beneficiarilor ca în termen de 10 zile să se întocmească un program de livrare și de montaj a utilajelor pe întregul șantier care să asigure intrarea în probe tehnologice a rafinăriei de țiței pînă la sfîrșitul acestui an. Secretarul general al partidului a cerut, de asemenea, concentrarea tuturor forțelor materiale și tehnice disponibile pe plan județean ca și a forțelor umane, îndeosebi muncitori de înaltă calificare pentru grăbirea lucrărilor și la celelalte obiective economice de pe această importantă platformă industrială a țării.

În ce privește noul port maritim Midia — parte integrantă a marii platforme industriale — tovarășul Nicolae Ceaușescu a indicat să fie reexaminat proiectul acestuia, pentru a se asigura scurtarea traseului și mărirea suprafețelor de indiguire a viitorului port industrial.

— *Trebuie să avem în vedere perspectiva dezvoltării industriei în această zonă și legat de aceasta să asigurăm de pe acum posibilitățile de dezvoltare a portului* — a precizat secretarul general al partidului.

S-a vizitat în continuare, primul grup de instalații al rafinăriei, care, din luna decembrie a anului acesta, urmează să prelucreze cele dintîi cantități de țiței. S-a urmărit la fața locului modul în care se montează unele agregate complexe, de înaltă tehnicitate, din componența acestui obiectiv. Secretarul general al partidului a stat de vorbă cu muncitori, tehnicieni, ingineri aflați la locul de muncă, s-a interesat de mersul lucrărilor, de condițiile lor de muncă și de viață.

În legătură cu modul în care este aplicat acordul global pe șantier la diferite lucrări, tovarășul Nicolae Ceaușescu a recomandat conducerii șantierului să analizeze posibilitatea extinderii acestui sistem de remunerare a muncitorilor la toate lucrările care se efectuează pe șantier.

Vizitînd unele sectoare ale viitoarei rafinării, tovarășul Nicolae Ceaușescu s-a oprit la cuptorul de la instalația de distilare atmosferică în vid, montat recent, unde a primit explicații în legătură cu parametrii superiori ai acestui utilaj fabricat de uzinele de specialitate din Buzău.

Înainte de a pleca de pe platforma industrială Midia-Năvodari, tovarășul Nicolae Ceaușescu a vizitat atelierul mecanic al viitoarei cetăți chimice, unde se montează în prezent o parte din utilaje. Secretarul general al partidului a cerut beneficiarilor să asigure montajul cît mai rapid al tuturor utilajelor și agregatelor prevăzute, astfel încît atelierul mecanic să poată intra în funcțiune cît mai curînd posibil, pentru a se executa aici unele utilaje.

Mulțumind călduros tovarășului Nicolae Ceaușescu pentru noua sa vizită de lucru, pentru interesul cu care urmărește activitatea lor și pentru indicațiile date, gazdele l-au asigurat pe secretarul general al partidului că își vor îndeplini la nivelul celor mai înalte exigențe sarcinile ce le revin, că își vor aduce întreaga lor contribuție la înfăptuirea hotărîrilor Congresului al XI-lea și Conferinței Naționale ale partidului.

Tovarășul Nicolae Ceaușescu a vizitat Tîrgul de mostre de bunuri de consum

Tovarășul Nicolae Ceaușescu, secretarul general al Partidului Comunist Român, președintele Republicii Socialiste România, și tovarășa Elena Ceaușescu au vizitat, în ziua de 19 august a.c., Tîrgul de mostre de bunuri de consum, organizat la Complexul expozițional din Piața Scînteii.

Împreună cu secretarul general al partidului s-au aflat tovarășii Iosif Banc, Emil Bobu, Cornel Burtică, Virgil Cazacu, Lina Ciobanu, Constantin Dăscălescu, Ion Dincă, Janos Fazekas, Ion Ioniță, Gheorghe Oprea, Gheorghe Pană, Gheorghe Rădulescu, Leonte Răutu, Virgil Trofin, Iosif Uglar, Ilie Verdeț, Ștefan Voitec, Mihai Dalea, Miu Dobrescu, Mihai Gere, Nicolae Giosan, Vasile Patilineț, Ion Ursu.

★

Tovarășul Nicolae Ceaușescu și tovarășa Elena Ceaușescu au fost întîmpinați, la sosire, de numeroși cetățeni, care au aclamat cu entuziasm pentru partid, pentru secretarul său general.

Cea de a 9-a ediție a Tîrgului de mostre — etalon anual al realizărilor și posibilităților economiei naționale în domeniul producției bunurilor de consum — a prezentat, pe o suprafață de 30 000 mp, peste 170 000 de produse ale industriei alimentare, ușoare, chimice, forestiere, ale cooperației meșteșugărești, agricole și de consum.

Exponatele au evidențiat cu elocvență modul în care ramurile producătoare îndeplinesc obiectivele stabilite de partid privind afirmarea noii calități în aceste domenii, înfăptuirea Programului de dezvoltare a producției și desfacerii bunurilor de consum către populație, în perioada 1976—1980, elaborat din inițiativa și sub îndrumarea directă a tovarășului Nicolae Ceaușescu, program ce se integrează în preocupările constante ale partidului și statului nostru pentru creșterea necontenită a nivelului de trai material și spiritual al poporului, țelul suprem al politicii partidului și statului.

Tovarășul Nicolae Ceaușescu, tovarășa Elena Ceaușescu, ceilalți membri din conducerea de partid și de stat au vizitat rînd pe rînd numeroase pavilioane ale expoziției. Oprindu-se îndelung, cu interes, în fața exponatelor, secretarul general al partidului a apreciat, în dialogul purtat cu miniștrii, directori de centrale și mari întreprinderi, cu specialiștii, eforturile depuse pentru diversificarea produselor, îmbunătățirea calității lor, valorificarea materiilor prime existente în țară pentru atingerea obiectivelor stabilite în fiecare domeniu în parte.

În totalitatea lor, exponatele au ilustrat grăitor realizările obținute de oamenii muncii din întreprinderile producătoare de bunuri de consum în eforturile lor creatoare, consacrate realizării și asimilării unor produse noi, superioare. Tîrgul a pus, totodată, în evidență posibilitățile sporite de aprovizionare a populației cu mărfurile solicitate,

într-o structură sortimentală adecvată cerințelor, consecință directă a succeselor obținute în dezvoltarea rapidă a țării, a potențialului atins de industria și agricultura noastră, angajate prin politica partidului nostru, într-un amplu proces de creștere și modernizare. Industria noastră socialistă produce, în prezent, peste 300 000 de articole de bunuri de consum, care satisfac din ce în ce mai bine exigențele în continuă creștere ale consumatorilor, considerabil sporite ca urmare a aplicării primei etape de majorare a retribuțiilor în acest cincinal, care au crescut, după cum se știe, în medie cu 17 la sută.

În timpul vizitării numeroaselor pavilioane ce alcătuiesc ansamblul expozițional, secretarul general al partidului a examinat, împreună cu cadrele de conducere din domeniile respective, modul în care se realizează programele stabilite pentru fiecare ramură industrială producătoare de bunuri de consum. În centrul acestui nou dialog de lucru purtat la fața locului — ce definește stilul de muncă atît de dinamic și eficient al secretarului general al partidului — au fost discutate o serie de măsuri menite să asigure dezvoltarea în continuare în ritm rapid a producției în diferite sectoare, aplicarea și extinderea tehnologiilor moderne, capabile să asigure, în condiții de înaltă eficiență, bunuri de calitate superioară.

După pavilioanele rezervate produselor agroalimentare, industriei ușoare, obiectelor de artă populară și artizanat, tovarășul Nicolae Ceaușescu, tovarășa Elena Ceaușescu, ceilalți tovarăși din conducerea de partid și de stat au vizitat pavilioanele industriei chimice, ramură al cărei aport, la aprovizionarea pieței este în continuă creștere și care urmează să-și dubleze în acest cincinal producția de bunuri de consum. De menționat că cea mai mare parte a produselor chimice destinate pieței, cosmetice, articole de uz casnic, coloranți, lacuri, vopsele, mase plastice și anvelope, articole de cauciuc se obțin pe baza cercetărilor realizate în unitățile Institutului central de chimie.

Standuri deosebit de atractive prin numărul mare de exponate și noutăți au fost rezervate cosmeticelor realizate pe bază de extracte naturale. S-au remarcat aici numeroase articole cosmetice distinse cu medalii la diverse confruntări internaționale. Au fost prezentate articole noi din cauciuc pentru autoturisme.

Ministrul industriei chimice a arătat că triplarea producției de materiale plastice și rășini sintetice permite o dezvoltare și diversificare a producției de articole prelucrate destinate uzului populației. În acest sens, secretarul general al partidului a recomandat intensificarea eforturilor în acest sector de bază al economiei naționale pentru realizarea unei game mult mai bogate de articole de larg consum din mase plastice și fibre sintetice.

★

Vizita de lucru, noul dialog al secretarului general al partidului cu cadrele de răspundere din ministere și organizații economice, cu conducătorii unităților producătoare de bunuri de consum s-au constituit, prin observațiile și indicațiile date, prin concluziile desprinse, într-un moment de o deosebită însemnătate pentru ridicarea pe o treaptă calitativ superioară a întregii activități din ramurile industriale care concură la realizarea bunurilor de consum, la aprovizionarea populației. Prin aplicarea măsurilor stabilite cu acest prilej, prin grăbirea procesului de finalizare a programelor pe domenii, înfăptuirea neîntîrziată a indicațiilor date de secretarul general al partidului, oamenii muncii ce lucrează în aceste sectoare își vor aduce astfel o contribuție sporită la realizarea țelului suprem al politicii partidului nostru — ridicarea necontenită a nivelului de trai material și spiritual al poporului.

VICTOR BUTUCEA
MARIA ANDONIAN
CECILIA GEORGESCU
ION DIACONESCU

Activitatea catalizatorilor Ziegler-Natta pe bază de $TiCl_3$ la polimerizarea propilenei

II. Catalizatori pe bază de $TiCl_3$ depusă pe suporți

D.C.: 661.882.2;678.742.3

The paper presents a critical study of the activity of supported Ti catalysts. The fact that the values of the preexponential A and A_0 factors reflect both the real activity and the structural peculiarities on which the activity depends is demonstrated. The real activity, i.e. the value of the preexponential A factor — unlike the crystal $TiCl_3$ catalyst — does not depend on the surface of the catalyst (of the support) but on the deposition yield on the supports.

După cum s-a specificat într-o lucrare anterioară [1], pe măsură ce se mărește proporția de participare a atomilor de Ti la formarea centrilor de polimerizare, crește și activitatea, a cărei valoare maximă se atinge în cazul participării integrale la formarea centrilor de polimerizare. Mărirea proporției de participare se face, evident, prin mărirea suprafeței specifice pînă la atingerea valorii maxime, cînd întreaga cantitate de $TiCl_3$ s-ar afla dispusă în strat monomolecular cu structura similară stratului de la suprafața cristalelor, suprafața fiind de 734 m^2/g. În această situație-limită, din motivele arătate, numai jumătate din totalul atomilor de Ti pot participa simultan la formarea centrilor de polimerizare. Evident că, în cazul catalizatorilor cristalini, această suprafață maximă teoretică nu poate fi realizată.

Catalizatorii de $TiCl_3$ depusă pe suporți se caracterizează prin aceea că permit participarea atomilor de Ti la formarea centrilor de polimerizare într-o proporție mergînd pînă la cea maximă posibil. Situația maximă posibilă, în cazul acestor catalizatori, se realizează cînd întreaga cantitate de $TiCl_3$ se află depusă pe suport în strat monomolecular, similar celui de la suprafața cristalelor de $TiCl_3$ forma α sau γ. Structura spațială a unui asemenea strat „depus" trebuie să fie similară cu cea de la suprafața cristalelor pentru a se asigura aceeași chiralitate a centrului activ, deci activitate specifică similară.

Rezultă că, în acest caz optim, catalizatorii pe suporți vor prezenta aceeași activitate, raportată la unitatea de suprafață, ca și catalizatorii cristalini. Dar, deoarece $TiCl_3$ se află în cazul optim depusă în strat monomolecular, activitatea rezultată prin raportarea cantității de polimer obținute la unitatea de masă de $TiCl_3$ și la timp va avea valoarea maximă posibilă, aceeași pentru toate tipurile de catalizatori și independentă de suprafața specifică a suportului.

Întrucît $A = A_0 s$, la valoarea s = 734 m^2/g, caracteristică stratului monomolecular de $TiCl_3$, corespund valorile factorului preexponențial A cuprinse în intervalul:

$$(1{,}08 \div 2{,}16) \times 10^7 \times 734 = 7{,}93 \times 10^9 \div 1{,}58 \times 10^{10}$$ g polimer/g $TiCl_3$. h. atm.

Prin urmare, în condiții tehnologice uzuale la 70°C și 10 atm. toți catalizatorii depuși pe suport ar trebui să prezinte o activitate cuprinsă între:

$$7{,}93 \times 10^9 \times 4{,}25 \times 10^{-7} \times 10 \div 1{,}58 \times 10^{10} \times \times 4{,}25 \times 10^{-7} \times 10 = 33\,700 \div 67\,100$$ g polimer/g $TiCl_3$. h.

dacă ar avea structura optimă, unde $4{,}25 \times 10^{-7}$ reprezintă valoarea termenului $e^{-\frac{E}{RT}}$.

Trebuie subliniat faptul că în cazul catalizatorilor pe suporți, este important de cunoscut și activitatea raportată la catalizator, respectiv g polimer/g catalizator·h·atm în care, catalizator = suport + $TiCl_3$. Dacă se va raporta activitatea la catalizator, atunci apare evident că suprafața specifică a suportului va prezenta o importanță foarte mare, în sensul că această activitate va crește cu creșterea suprafeței specifice. În cazul suporților de natură anorganică, acest aspect are o importanță majoră, deoarece dacă acești suporți au suprafețe specifice relativ reduse, de același ordin de mărime cu a catalizatorilor cristalini — 5÷50 m^2/g — evident că avantajul unei activități maxime raportat la $TiCl_3$ dispare.

De exemplu, un catalizator pe bază de $TiCl_3$ depusă pe suport cu o structură optimă și avînd o suprafață specifică a suportului de 25 m^2/g, va avea un conținut de $TiCl_3$ de $25 \times 0{,}136 = 3{,}4\%$. Acest catalizator va prezenta în urma polimerizării la 10 atm. și 70°C următoarele activități:

67 100 g polimer/g $TiCl_3$·h.
2 281 g polimer/g cat·h.

Dacă suportul este de natură anorganică, de exemplu $MgCl_2$, apare evident că activitatea de 2 281 g polimer/g cat. h. atm este prea mică pentru a permite renunțarea la fazele de purificare a polimerului conținutul în cenușă depășind 100 p.p.m., chiar la o durată de polimerizare de 4 ore.

Acest aspect derivă din faptul că numai $TiCl_3$ de la suprafață este implicată în formarea centrilor de polimerizare. Prin urmare, în cazul catalizatorilor depuși pe suport se înlocuiește de fapt suportul constituit din $TiCl_3$, în cazul catalizatorilor cristalini,

*) Prima parte a lucrării a apărut în Rev. Chim., **29**, nr. 7, 1978.

cu un alt suport. Dacă acest suport este tot de natură anorganică, înlocuirea aceasta are urmări favorabile numai dacă noul suport prezintă o suprafață mare.

În practică, însă, numai în puține cazuri s-au atins aceste performanțe și numai cu un anumit suport.

În continuare se vor analiza succint unele particularități structurale ale catalizatorilor pe bază de $TiCl_3$ depusă pe suporți, pentru a se vedea în ce măsură valorile factorilor preexponențiali A și A_0 vor putea reflecta aceste particularități.

Depunerea de $TiCl_3$ pe un suport — de natură anorganică sau organică — rezultă în urma interacțiunii dintre $TiCl_4$ și grupele active de pe suprafața suportului, urmată de reducere. Avînd în vedere cele arătate, rezultă că grupele active de pe suprafața suportului — de exemplu grupe OH — în cazul optim ar trebui să fie dispuse la o distanță între ele dublă față de distanța dintre atomii de Ti aflați în stratul de la suprafața cristalelor de $TiCl_3$. În acest caz, se ajunge la același număr maxim posibil de centrii de polimerizare — $2{,}63 \times 10^{18}/m^2$ — ca și în cazul catalizatorilor cristalini. Pentru a se asigura, în acest caz, aceeași structură geometrică spațială a centrului de polimerizare, ar trebui ca suportul, prin structura lui proprie, să echivaleze efectul unei molecule de $TiCl_3$ adiacentă celei care formează centrul de polimerizare, ca în cazul rețelei cristaline. De remarcat, în acest sens, efectul maxim dat de $MgCl_2$ ca suport [2], respectiv MgOHCl la suprafață. Avînd în vedere cele menționate s-ar putea admite și o interacțiune cu grupe active cu o densitate redusă pe unitatea de suprafață a suportului, cu condiția ca centrul de polimerizare rezultat după interacțiunea cu cocatalizatorul să aibă aceeași chiralitate ca în cazul celor de pe suprafața $TiCl_3$ cristaline. În aceste cazuri, evident, toți atomii de Ti vor participa la formarea centrilor de polimerizare — și nu fiecare al doilea, ca în cazul catalizatorilor cristalini — nemaiexistînd motive de împiedicare sterică, după cum s-a arătat anterior. Ar rezulta că, în aceste cazuri, valoarea activității maxime posibil și a factorului preexponențial A, să fie duble decît la catalizatorii cristalini, respectiv $A = 3{,}16 \times 10^{10}$ g polimer/g $TiCl_3$ h·atm. În mod practic, însă, în aceste condiții, este greu de presupus realizarea structurii geometrice spațiale specifice a centrului de polimerizare și, ca urmare, pe lîngă o scădere a activității raportată la unitatea de suprafață, poate avea loc o scădere a activității specifice, avînd drept rezultat o reducere a randamentului în polimer stereoregulat. În acest sens, se arată că se obține un efect optim în cazul unor suporți cristalini și cu o anumită rază ionică a metalului constituent al suportului [3]. Tot din această lucrare rezultă, de asemenea, că cele mai bune rezultate atît în sens cantitativ, cît și calitativ se obțin folosind ca suport $MgCl_2$, după un tratament adecvat. Tot în acest context este de menționat lucrarea [4] în care se arată că specificitatea scade în ordinea $\alpha\,TiCl_3 \cong \gamma\,TiCl_3 > CrCl_3 > VCl_3 > FeCl_3$, ceea ce înseamnă aproximativ o scădere proporțională cu distanțele Me—Cl și Me—Me, în rețelele cristaline respective.

Asupra posibilităților de interacțiune a halogenurilor de metal tranzițional cu grupele active de pe suprafața suportului, este sugestivă și lucrarea lui Ballard [5].

Sub aspect cantitativ, în cazul structurii optime a stratului de $TiCl_3$ depusă pe suport, cantitatea de $TiCl_3$ pe unitatea de suprafață va fi identică cu cea aflată în stratul de la suprafața catalizatorilor cristalini, respectiv 0,136% $TiCl_3$ pentru fiecare m^2 (tabelul 1 din partea I). Deoarece suporții folosiți — de natură anorganică — sînt caracterizați în general prin suprafețe specifice mari — uzual între $100 \div 400\ m^2/g$, rezultă că în cazul optim vor avea un conținut de $TiCl_3$ cuprins între $13{,}6 \div 54{,}4\%$ sau, exprimat în procente de Ti, $4{,}22 \div 16{,}9\%$. Prin urmare, concordanța dintre conținutul de $TiCl_3$ și suprafața specifică a suportului ne va da o indicație clară a măsurii în care s-a reușit sau nu o depunere în strat „monomolecular".

În practică, însă, se realizează foarte greu o atare structură optimă. De obicei, conținutul în $TiCl_3$ al catalizatorului, format din $TiCl_3$ depusă pe suport, nu concordă cu mărimea suprafeței specifice, situîndu-se fie sub valoarea optimă — corespunzătoare structurii optime — fie, în majoritatea cazurilor, peste această valoare. Un conținut mai mic de $TiCl_3$ va indica, după cum s-a arătat, o depunere la distanțe interatomice mari.

Un conținut mai mare de $TiCl_3$ poate fi datorat, în principal, următoarelor cazuri:

— aglomerarea parțială a catalizatorului care poate duce la micșorarea activității, deci și a valorii factorului preexponențial A;

— în cazul unor suporți inerți, îndeosebi de natură organică, din stratul de $TiCl_4$ adsorbit pe suprafață are loc formarea $TiCl_3$, prin reducere în afara suportului. Rezultatul va fi, evident, un amestec de cristale de $TiCl_3$ și particule de suport. Precipitarea $TiCl_3$ din straturile de $TiCl_4$ adsorbită fizic la suprafața unui suport inert poate duce la formarea unor cristale de $TiCl_3$ mai mici decît cele care rezultă în reducerile fără prezența suportului, rezultînd o suprafață specifică mai mare, cum se obține în mod normal în urma unei măcinări îndelungate a $TiCl_3$ cristaline. În acest caz, de obicei conținutul de $TiCl_3$ al catalizatorului este mai mare decît cel corespunzător suprafeței specifice a suportului;

— chiar în cazul unor suporți reactivi, dacă nu s-a îndepărtat excesul de $TiCl_4$ — în cazul impregnării prealabile cu $TiCl_4$ — atunci $TiCl_3$, rezultată în urma reducerii, se va afla parțial depusă pe suprafața suportului și parțial precipitată în afara lui. Evident, și în acest caz conținutul de $TiCl_3$ va fi mai mare decît cel corespunzător suprafeței specifice a suportului.

După cum am menționat, catalizatorii pe bază de $TiCl_3$ depusă pe suporți acționează prin aceleași mecanisme de reacție ca și în cazul catalizatorilor cristalini. După unii autori [3] sub aspect cinetic catalizatorii pe suporți nu prezintă fenomenul variației vitezei de reacție în timp la parametrii cinetici constanți, în regim discontinuu. Tot în acest sens, în lucrarea lui Munoz [6] se arată că, în cazul catalizatorului depus pe suport, se obțin valori ale maselor moleculare medii mai mici cu circa 50% decît în cazul catalizatorului cristalin, în aceleași condiții cinetice. Afirmația este însă greu de generalizat,

deoarece în cazul indicat, avînd în vedere modul de tratare a suportului, s-ar putea ca acesta să fi jucat rolul de agent de transfer.

Din cele arătate rezultă, ca o primă concluzie, că în cazul cînd a avut loc o depunere optimă, respectiv $TiCl_3$, într-un strat similar ca structură cu cel de la suprafaţa cristalelor de $TiCl_3$ forma α sau γ, activitatea raportată la unitatea de suprafaţă, respectiv valoarea A_0, va fi de acelaşi ordin de mărime ca şi în cazul catalizatorilor cristalini. Într-adevăr, acest lucru este confirmat de lucrări experimentale [3], valoarea activităţii fiind şi în acest caz de ordinul a 0,5—1 g polimer/m^2. h. atm., la temperatura camerei. În mod similar cu catalizatorii cristalini, numărul de centri de polimerizare pe unitatea de suprafaţă va depinde de aceiaşi factori discutaţi anterior. În cazul acestor catalizatori, însă, valoarea factorului preexponenţial A_0 se poate situa sub valoarea de $1{,}08\times 10^7$, ca urmare a neconcordanţei dintre conţinutul în $TiCl_3$ şi suprafaţa specifică. Deoarece, în aceste cazuri, valoarea A se situează sub limita cazului optim, respectiv sub $7{,}93\times 10^9$, şi deoarece $A_0 = \frac{A}{s}$, evident că valoarea A_0 se va situa sub valorile normale corespunzătoare cazului optim (strat „monomolecular"). Prin urmare, valoarea A_0 va fi cu atît mai mică decît limita inferioară a cazului optim, cu cît se va afla în catalizator mai multă $TiCl_3$ inutilă, înţelegînd prin aceasta că se află în plus faţă de cea depusă în monostrat, pe suprafaţa suportului. Se poate spune că randamentul de depunere este de 100% cînd toată $TiCl_3$ aflată în catalizator se află numai sub formă depusă în strat „monomolecular" pe suprafaţa suportului. În acest caz, şi conţinutul de $TiCl_3$ va corespunde suprafeţei specifice. Prin urmare, în cazul că se indică suprafaţa specifică, valoarea A_0 va indica în ce măsură s-a reuşit depunerea $TiCl_3$ pe suprafaţa suportului.

În cazul că nu se specifică suprafaţa suportului, atunci valoarea A va indica randamentul de depunere, ştiindu-se că aceasta se va situa peste valoarea-limită minimă de $7{,}93\times 10^9$, în cazul optim.

În multe cazuri, cînd este vorba de catalizatori pe bază de $TiCl_3$ depusă pe suport, se indică numai conţinutul în $TiCl_3$. În acest caz, evaluarea catalizatorului se va face astfel:

— se calculează valoarea factorului preexponenţial A;

— dacă valoarea se situează între $7{,}93\times 10^9$ şi $1{,}58\times 10^{10}$ înseamnă că practic s-a reuşit o depunere optimă, cazul maxim posibil fiind evident corespunzător valorii limitei superioare şi este vorba într-adevăr de un catalizator depus pe suport.

Deoarece valoarea lui A_0 este cuprinsă între aceleaşi limite, atît la catalizatorii cristalini, cît şi la cei depuşi pe suporţi, rezultă că în cazul în care nu se indică suprafaţa specifică se poate calcula valoarea ei minimă existentă, luînd în considerare pentru A_0 valoarea maximă posibil de $A_0 = 2{,}16\times 10^7$ şi conţinutul de $TiCl_3$ al catalizatorului:

$$s_{\text{minimă}} = \frac{A\times B}{100\times A_0},\ m^2/g,$$

în care B este conţinutul de $TiCl_3$ în catalizator, %.

Sub aspect practic, se poate considera totuşi ca aparţinînd categoriei de catalizatori depuşi pe suporţi acei catalizatori care vor avea valoarea factorului preexponenţial cuprinsă între $A = 1{,}58\times 10^9$ şi $1{,}58\times 10^{10}$, corespunzătoare unor randamente de depunere cuprinse între 10 şi 100%.

Pentru exemplificare, în tabelul 1 sînt indicaţi o serie de catalizatori depuşi pe suporţi. În tabel se dau parametrii cinetici de polimerizare şi activităţile (col. 8, 9, 10 şi 11) raportate atît la $TiCl_3$, cît şi la catalizator. Sînt indicate, de asemenea, valorile factorilor preexponenţiali A şi A_0. Înşirarea catalizatorilor s-a făcut şi în acest caz în ordinea productivităţilor, pentru a scoate în evidenţă semnificaţia redusă a acestei valori pentru evaluare şi comparare. La poziţiile 14, 15 şi 16 se indică catalizatori ideali cu suprafeţe specifice diferite, pentru a se arăta că valorile A şi A_0 pot fi constante indiferent de valoarea suprafeţei specifice, precum şi activităţile raportate la $TiCl_3$. Activităţile raportate la catalizator evident sînt direct proporţionale cu suprafeţele specifice.

Examinînd catalizatorii din acest tabel se pot constata următoarele:

— dacă se consideră ca veritabili numai acei catalizatori pe suporţi care au valoarea factorului preexponenţial cuprinsă între $1{,}58\times 10^9$ şi $1{,}58\times 10^{10}$, atunci se observă că numai cei indicaţi la poziţiile 1 şi 2, pot fi consideraţi ca atare, catalizatorul nr. 2 fiind cel mai bun. Suprafaţa minimă probabilă pentru catalizatorul nr. 1 este de 52,4 m^2/g şi maximă probabilă de 105 m^2/g, iar randamentul de depunere de $(8{,}32\times \times 10^9 : 1{,}58\times 10^{10})\times 100 = 52{,}6\%$;

— se remarcă faptul că valoarea productivităţii (col. 8) nu reflectă de loc valoarea reală a catalizatorului;

— activitatea cea mai semnificativă (col. 11), de asemenea, nu poate ilustra complet valoarea reală a catalizatorului. Conform acestei activităţi, catalizatorul nr. 1 este mai bun decît nr. 2 ceea ce nu este real, situaţia fiind inversă, conform valorilor A. Un alt exemplu în acest sens rezultă comparînd catalizatorii nr. 5 cu nr. 8. Conform activităţilor catalizatorului, nr. 5 este superior celui de la nr. 8. În realitate, valoarea A a catalizatorului nr. 8 fiind mai mare, acesta se va situa la un nivel superior celui de la nr. 5;

— exceptînd catalizatorii nr. 1 şi 2, toţi ceilalţi se situează la un nivel mult inferior — valori A sub 1×10^9 — de fapt situîndu-se la nivelul unor catalizatori cristalini. Acest aspect ne arată clar că, în aceste cazuri, de fapt nu a avut loc o depunere a $TiCl_3$ pe suport decît eventual într-o proporţie foarte redusă, în majoritatea cazurilor fiind vorba de un amestec de cristale de $TiCl_3$ cu suportul. Chiar dacă se ia în considerare pe cel mai bun din această categorie, cel indicat la poziţia 13, se observă că valoarea A este de circa 12 ori mai redusă decît la catalizatorul nr. 2.

— un exemplu negativ îl constituie catalizatorii nr. 10 şi 12. Se observă că, în afară de valorile foarte reduse ale lui A, activităţile raportate la catalizator sînt foarte reduse, chiar mai reduse decît ale unor catalizatori cristalini. Rezultă că de fapt nu a avut loc nici o depunere de $TiCl_3$, iar faptul că suporţii sînt de natură anorganică constituie o circumstanţă agravantă. De remarcat faptul că aceste activităţi slabe s-au obţinut la o presiune ridicată. Faptul că nu a

Tabelul 1

Nr. crt.	Natura catalizatorului	Suport și conținut în $TiCl_3$, %	Suprafața specifică m^2/g	Natura catalizatorului	Condiții de polimerizare			Activitate				A	A_0
					presiune monomer, atm.	temperatura de polimerizare, °C	durata polimerizării, h	g. polimer / g. Ti g. polimer / g. cat.	g. polimer / g. $TiCl_3$ g. polimer / g cat	g. polimer / g. $TiCl_3$. h g. polimer / g. cat. h	g. polimer / g. $TiCl_3$. h. atm. g. polimer / g. cat. h. atm.		
1	Mitsui Brevet Belgia, 839.131., 1976	$MgCl_2$ 13,6	—	TEA *	7	70	3	238 900 10 090	74 193 10 090	24 731 3 363	3 533 480,50	$8,32.10^9$	—
2	Phillips Petroleum Co. Brevet R.F.G. 2.633.195, 1977	$MgCl_2$ —	—	MCDA*	25	60	1	200 928 —	62 400 —	62 400 —	2 496	$9,14.10^9$	—
3	Montecatini-Edison Brevet Italia 26.275 A/71	$MgCl_2$ 3,31	32	TEA*	28	65	6	72 300 743	22 453 743	3 742 124	133,60 4,42	$3,90.10^8$	$1,218.10^7$
4	Montecatini-Edison Brevet Italia 26.275 A/71	$MgCl_2$ 3,197	13	TEA*	28	65	6	24 400 242	7 578 242	1 263 39,50	45,10 1,44	$1,32.10^8$	1.10^7
5	Montecatini-Edison Brevet Italia 26.275 A/71	$MgCl_2$ 3,22	26	TEA*	28	65	6	34 000 340	10 559 340	1 759 56,60	62,80 2,00	$1,83.10^8$	$7,03.10^6$
6	Montecatini-Edison Brevet Italia 26.275 A/71	$MgCl_2$ 3,197	13	TEA*	28	65	6	30 000 298	9 317 298	1 553 49,60	55,40 1,77	$1,62.10^8$	$1,24.10^7$
7	Solvay Brevet S.U.A. 3.769.233, 1973	α-Al_2O_3 13,3	—	MCDA	25	60	3	10 075 416	3 129 416	1 043 139	41,72 5,54	$1,52.10^8$	—
8	Solvay Brevet S.U.A. 3.769.233., 1973	Poliprop. 10,7	—	MCDA	20	55	3	9 254 307	2 874 307	958 102,50	47,90 5,12	$2,20.10^8$	—
9	Brevet R.F.G. 2.620.886, 1976	$Mg(OEt)_2$ —	160	TEA*	5	60	5	10 950 —	3 400 —	680 —	136 —	$4,98.10^8$	$3,11.10^6$
10	Solvay Brevet Franța 119.563, 1967	Caolin 10,4	13	MCDA	25	60	5	10 700 345	3 323 345	664,20 69,00	26,60 2,76	$9,74.10^7$	$7,49.10^6$
11	Solvay Brevet Franța 119.563, 1967	Poliprop. 23,2	4,5	MCDA	25	60	5	7 664 552	2 380 552	476 110,40	19 4,40	$6,96.10^7$	$1,54.10^7$
12	Solvay Brevet Franța 119.563 1967	Al_2O_3 19,1	4,7	MCDA	25	60	5	6 189 367	1 922 367	384,40 73,40	15,40 2,94	$5,64.10^7$	$1,20.10^7$
13	Brevet Japonia 83.316,72	$Mg(OH)_2$ —	—	MCDA	3	85	1	5 538 —	1 720 —	1 720 —	573,30 —	$7,30.10^2$	—
14	Catalizator ipotetic	$MgCl_2$ 13,6	100	TEA*	7	70	3	454 068 61 753	141 015 19 178	47 005 6 392	6 715 913	$1,58.10^{10}$	$2,16.10^7$
15	Catalizator ipotetic	$MgCl_2$ 27,2	200	TEA*	7	70	3	454 068 123 506	141 015 38 356	47 005 12 785	6 715 1 826	$1,58.10^{10}$	$2,16.10^7$
16	Catalizator ipotetic	$MgCl_2$ 40,8	300	TEA*	7	70	3	454 068 185 260	141 015 57 534	47 005 19 178	6 715 2 740	$1,58.10^{10}$	$2,16.10^7$

Notă. * În aceste cazuri s-au folosit donori de electroni ca activatori.
În toate cazurile randamentul în polimer stereoregulat a fost de peste 80%.

avut loc o depunere rezultă și din totala neconcordanță a conținutului de $TiCl_3$ față de mărimea suprafeței specifice. De exemplu, la catalizatorul nr. 12 la o suprafață de 4,7 m^2/g ar fi trebuit să corespundă un conținut de 0,64% $TiCl_3$ și nicidecum de 19 1%;

— un caz aparte îl prezintă catalizatorii nr. 3, 4, 5 și 6. În aceste cazuri conținutul echivalent de $TiCl_3$ este foarte apropiat de cel corespunzător suprafețelor indicate, la catalizatorul nr. 5 fiind aproximativ egal cu cel corespunzător suprafeței specifice de 26 m^2/g. Prin urmare, din acest punct de vedere, ar rezulta că s-a reușit o depunere cu un randament foarte bun. Totuși, valorile activităților sînt mult mai mici decît cele corespunzătoare unei depuneri optime, de asemenea și valorile A. Valorile A_0, în general, confirmă depunerea cu randament bun, cu excepția catalizatorului nr. 5. Datorită faptului că valorile A_0 sînt cuprinse în limitele normale, dar valorile A corespund unor catalizatori cristalini, rezultă concluzia că de fapt nu a avut loc nici o depunere și că a rezultat $TiCl_3$ cristalină. Această concluzie, contradictorie la prima vedere, apare ca normală dacă se ține cont că valorile A sînt corespunzătoare unor catalizatori cristalini. Ca să admitem că ar fi avut loc o depunere cu randament bun, ar trebui să atribuim valorile foarte reduse ale lui A unui număr foarte redus de centri de polimerizare pe unitatea de suprafață. Acest lucru este, însă, infirmat de valorile A_0 care sînt cuprinse în limite normale.

Concluzii

— Catalizatorii pe bază de $TiCl_3$ depusă pe suporți se caracterizează prin aceea că permit participarea atomilor de Ti la formarea centrilor activi în proporție mare, ajungînd pînă la 100%.

— Structura optimă posibil a unui catalizator pe suport este cea corespunzătoare depunerii $TiCl_3$ într-un strat monomolecular cu o structură similară stratului de la suprafață, care constituie fețele de bază ale cristalelor de $TiCl_3$.

— Valorile factorilor preexponențiali A și A_0 permit evaluarea și compararea corectă a catalizatorilor pe suporți. Pe baza acestor valori se obțin și informații privind structura catalizatorilor, respectiv gradul în care s-a reușit o depunere optimă a $TiCl_3$ pe suport.

— Valoarea factorului preexponențial A_0 este de același ordin de mărime ca și în cazul catalizatorilor cristalini.

— În cazul catalizatorilor pe suporți valoarea factorului preexponențial A nu depinde de suprafața specifică a suportului. Valoarea acestui factor va indica randamentul de depunere a $TiCl_3$ pe suport, respectiv va reflecta măsura în care s-a reușit o depunere sub forma unui strat cu o structură optimă.

— Valoarea unui catalizator pe suport este determinată, din punct de vedere tehnico-economic, de valoarea factorului preexponențial A și de mărimea suprafeței specifice a suportului.

Bibliografie

1. BUTUCEA, V., ANDONIAN, M., GEORGESCU, C. și DIACONESCU, I. Rev. Chim., **29**, nr. 6, 1978, p. 513.
2. CHIEN, J.C.W. J. Polym. Sci. **14**, 1976, p. 1915.
3. SOGA, K., KATANO, S., AKIMOTO, Y. și KAGIYA, T., Polymer J. 5, nr. 2, 1973, p. 128.
4. RISHINA, L. A., KISSIN, YU. V. și DYACGKOVSKY, T. S. European Polymer J. **12**, nr. 10, 1976, p. 727
5. BALLARD, D.G.H., Advan. Catalysis. **23**, 1973, p. 293.
6. MUNOZ-ESCALONA, A. și VILLALBA, J., Polymer **18**, nr. 2, 1977, p. 179.

brevet

FIBRA POLIOLEFINICĂ CU REZISTENȚĂ SPORITĂ LA FRECARE ȘI PROCEDEU DE OBȚINERE A EI

BREVET R.S.R. Nr. 63201

Invenția se referă la un nou tip de fibre poliolefinice din polipropilenă modificată chimic, cu proprietăți îmbunătățite privind rezistența la frecare și revenirea elastică.

Fibra poliolefinică cu rezistență sporită la frecare, se obține dintr-o topitură a unui amestec format din polipropilenă izotactică și copolimerul etilenei cu maleat de butil, fiind introdus în procent de 1—2% față de granulatul de polipropilenă, cu 90 de părți polipropilenă izotactică care prezintă o alungire la rupere de 60%—80%, tenacitate de 2,5—3,1 g/dtex și o contracție la 130°C de 2,60—2,80%.

Amestecul este format din granule în proporții stabilite, încălzite în prealabil la 80°C într-un uscător și cuprinde șase zone de temperatură: zona I 240°C, zona II 245°C, zona III 246°C, zona IV 242°C, zona V 241°C, zona VI 240°C, sub o turație de 35 ture/minut a șnecului sub insuflare de gaz inert, în care timp granulele sînt topite după care trec prin filiere sub formă de masă topită, traversează un canal de răcire, în care timp filamentele cristalizează și trec peste o rolă care este amestecată în substanțe antistatice, cablul format fiind etirat și tratat în mod obișnuit într-un raport de etirare de : 41,25 la 125—135°C încreștit și termoficat la 112—115°C.

Aplicarea invenției prezintă următoarele avantaje:

— se obține o fibră cu alungire redusă fără a se realiza acesta în defavoarea tenacității;

— se obține o fibră cu capacitate sporită de absorbție a apei de 8,5% față de fibra polipropilenică nemodificată, la care procentul este de 0,5%, ceea ce diminuează încărcarea electrostatică a fibrei în obținere și prelucrare;

— datorită temperaturilor de filare, cu 20—25°C mai reduse decît în cazul filării polipropilenei, destrucțiile termice sînt mai reduse, ceea ce permite obținerea unui cablu cu defectele minime — neetirări, lipiri de fibrile etc. o valoare de maximum 40, comparativ cu producția de fibre polipropilenice nemodificate, la care acest număr este de ordinul sutelor și miilor;

— se obține o fibră cu preț de cost mai scăzut, datorită copolimerului etilenă — maleat de butil;

— se obține o fibră cu modul de elasticitate ridicat, ceea ce îi conferă superioaritate în domeniul utilizării la articole tehnice — covoare, carpete etc. de exemplu 0,85% față de 0,65%, cît realizează fibra nemodificată chimic.

Dosar nr. 75 642 — Int. Cl.[2]: D°1 F 7/04
Data înregistrării: 28.07.1973 — Titular: Combinatul de fibre sintetice, Iași
Data publicării: 28.02.1978

▲ ▲ ▲

ROBERT LIPKOVICS
GRIGORE POP
MARIA MIHĂILESCU

Contribuţii la valorificarea unor componenţi polimerizabili din benzina de piroliză

I. Consideraţii privind compoziţia benzinelor de piroliză

D.C. 66.095.26:665.633

Some technical characteristics of pyrolysis petrols as well as their chemical composition are presented. As shown by the analyses carried out, the pyrolysis petrols are an important source for obtaining several polymerizable components. The potential of isoprene, piperylenes, cyclopentane, cyclopentadiene, styrene, vinyltoluenes, indene etc., for a plant producing 100,000 t/year of ethylene is presented.

Benzina rezultată din instalaţiile de piroliză, al căror scop principal este obţinerea etilenei, propilenei şi butadienei, conţine numeroase hidrocarburi C_5 şi superioare polimerizabile sau din care se pot obţine hidrocarburi polimerizabile.

Prelucrarea „clasică" a benzinei de piroliză are în vedere separarea din aceasta a concentratului BTX, care cuprinde pe lîngă benzen, toluen, orto-meta- şi paraxilen şi etilbenzenul, din care componenţii aromatici se separă ulterior prin extracţie lichid-lichid.

Preocupări relativ recente au în vedere valorificarea superioară a benzinei de piroliză prin identificarea şi separarea unor componenţi polimerizabili cu utilizare în industria elastomerilor, a materialelor plastice şi a răşinilor sintetice sau a unor componenţi din care se pot obţine componenţii polimerizabili amintiţi. Aceste preocupări urmăresc pe de o parte rentabilizarea superioară a proceselor de piroliză, pe de altă parte găsirea unor surse suplimentare de materii prime pentru industria de sinteză a polimerilor.

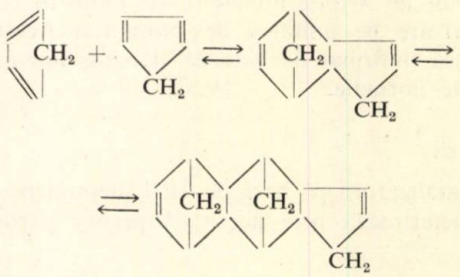
Îndepărtarea componenţilor polimerizabili prezintă o importanţă practică şi în ceea ce priveşte utilizarea drept carburant a benzinei de piroliză, fapt ce impune îndepărtarea sau convertirea, obişnuit pe cale chimică, a componenţilor nesaturaţi.

Într-o serie de articole ne propunem trecerea în revistă a unor consideraţii referitoare la potenţialul şi modalitatea de separare din benzina de piroliză a unor componenţi polimerizabili, cu referire în special la separarea ciclopentadienei ca atare sau ca diciclopentadienă, a stirenului, viniltoluenilor şi indenului, într-o formă de puritate avansată sau de amestec valorificabil prin polimerizare.

Generalităţi despre componenţii polimerizabili. Ciclopentadiena şi diciclopentadiena

Ciclopentadiena ia naştere în multe reacţii de piroliză, de aceea apare în „capul de distilare" a gudroanelor de cărbune şi în produsele de piroliză a petrolului.

În mod spontan, la rece chiar, ciclopentadiena dă naştere unui dimer, alături de cantităţi mici şi descrescînde de trimer, tetramer şi pentamer. Reacţia este reversibilă, la temperaturi de circa 160°C dimerul se transformă în monomer.

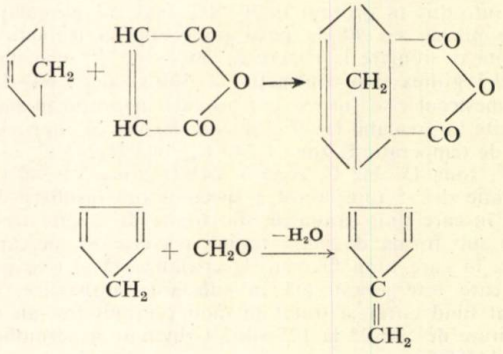


Diciclopentadiena există în două forme stereoizomere:

— endo — solidă, cu punct de topire 32°C;
— exo — lichidă.

Prin dimerizare se formează forma endo, care la 100°C se transformă în exo; forma exo se poate forma şi direct prin dimerizare, cînd aceasta are loc la peste 100°C.

Importanţă practică mai prezintă sinteza dien, reacţia ciclopentadienei cu anhidrida maleică, cu formarea unor sisteme ciclice cu o „punte" şi reacţiile ciclopentadienei cu aldehide sau cetone în cataliză bazică, cu formare de fulvene:



În tabelul 1 se prezintă principalele proprietăţi fizice ale ciclopentadienei şi diciclopentadienei [1].

Tabelul 1

PROPRIETĂȚILE FIZICE PRINCIPALE ALE CICLOPENTADIENEI ȘI DICICLOPENTADIENEI

Proprietate	Ciclopentadiena	Diciclopentadiena
Stare de agregare	lichid	cristalin
Masa moleculară	66,1	132,0
Greutate specifică	0,8024, 20/4 °C	0,9770, 35/4 °C
Temperatura de fierbere, °C	41,5	170
Temperatura de topire, °C	−85	33,6
Indice de refracție: n_D^{20}	1,4429	—
n_D^{35}	—	1,5061
Căldura de vaporizare, kcal/g.mol.	7,0	9,2
Căldura de combustie, kcal/g.mol	700	1378,4
Căldura de topire, kcal/g.mol	—	0,5

În benzina de piroliză este prezentă atît ciclopentadiena, cît și diciclopentadiena. Raportul dintre cei doi componenți este determinat în mare măsură de condițiile și de durata depozitării benzinei.

Principala utilizare a ciclopentadienei o constituia, pînă nu de mult, producerea insecticidelor clorurate: Aldrin, Endrin, Clordan etc.

În ultimii ani se conturează tot mai pregnant posibilitățile obținerii ciclopentenei prin hidrogenarea ciclopentadienei. Ciclopentena este o materie primă valoroasă pentru sinteza cauciucului transpolipentenameric TPA, cu proprietăți asemănătoare sau chiar superioare față de cel poliizoprenic.

O utilizare nu mai puțin importantă este la obținerea vinilnorbornenei, care prin izomerizare se transformă în etilidennorbornenă, termonomerul cel mai utilizat și care conferă proprietățile cele mai bune cauciucului terpolimeric etilenă-propilenă-termonomer EPT.

Ciclopentadiena este folosită în tonaj relativ ridicat la sinteza acidului clorendic — HET, rezultat prin reacția hexaclorociclopentadienei cu anhidridă maleică și hidroliza produsului de reacție. Acidul clorendic este mult utilizat la fabricarea poliesterilor, ca agent de ignifugare.

Ciclopentadiena mai are numeroase alte întrebuințări, deocamdată însă de mai mică importanță, cum ar fi sinteza unor compuși organo-metalici (catalizatori de combustie), sinteza anhidridei clorendice folosită la fabricarea unor rășini, plastifianți și medicamente etc.

Diciclopentadiena servește în general ca materie primă pentru obținerea ciclopentadienei, ea are însă și utilizări ca atare, la fabricarea cauciucurilor terpolimerice EPT și drept component activ la sinteza rășinilor de petrol, alături de inden, viniltolueni etc.

Datorită formării prin piroliză a unor cantități însemnate de ciclopentadienă, procesul de piroliză devine preponderent în producerea acesteia, căile de obținere din materii prime cocsochimice și cu atît mai puțin pe cale sintetică fiind neeconomice. Sursele potențiale de ciclopentadienă se apreciază la 3000—4000 t prin piroliza a 1 mil. t materie primă gazoasă și la 9000—10 000 t circa la piroliza a 1 mil. t materie primă lichidă [2]. În jurul anului 1940, potențialul de ciclopentadienă a fost evaluat la circa 50 000 t/an, din care 80% de proveniență petrochimică. În anul 1974, în țările Pieței comune, potențialul de ciclopentadienă de proveniență petrochimică a fost estimat astfel [3]:

— R.F.G.	92 000 t
— Anglia (1975)	65 000 t
— Benelux	97 000 t
— Italia	77 000 t
— Franța	83 000 t
Total:	414 000 t

Stirenul

Este un produs care industrial are utilizări în special pentru obținerea polistirenului, a cauciucurilor sintetice și a unor copolimeri. Stirenul este obținut actualmente aproape exclusiv prin dehidrogenarea etilbenzenului de sinteză și de separare din produsele de reformare catalitică. În ultimii ani se constată o tendință tot mai pronunțată pentru realizarea unor noi tehnologii cu performanțe economice superioare — dehidrogenarea oxidativă a etilbenzenului și obținerea concomitentă a stirenului cu propenoxid sau un alt compus oxiranic.

În tabelul 2 se prezintă principalele proprietăți fizice ale stirenului [4].

Consumul de stiren prezintă un ritm mediu anual de creștere de 8%. Dacă acest ritm se va menține, față de anul 1974, în anul 1984 consumul va crește de la 7,1 t la 15,4 mil. t [5].

Pentru asigurarea acestui ritm de creștere a producției de stiren sînt în curs de construcție instalații cu capacități mari, de 200 000—400 000 t/an stiren prin procedeul clasic și instalații de obținere concomitentă a stirenului cu propenoxid.

Prezența unor cantități însemnate de stiren în benzina de piroliză — 4000—6000 t/an la o instalație-standard de 100 000 t/an etilenă [6] — și creșterea numărului și capacităților instalațiilor de piroliză fac ca benzina de piroliză să devină o sursă însemnată de stiren, care va putea acoperi în viitor o proporție însemnată din necesarul de stiren aflat, de asemenea, în creștere.

α-Metilstirenul-viniltoluenii

α-Metilstirenul este un produs care industrial este utilizat aproape exclusiv pentru obținerea cauciucului sintetic butadien-α-metilstirenic. Este obținut actualmente aproape exclusiv prin dehidrogenarea izopropilbenzenului de sinteză. În ultimii ani există tendința de a-l folosi în amestec cu fracțiunea C_{9+} de piroliză, așa cum rezultă după separarea fracțiunii BTX sau, eventual, după o condiționare anume, la sinteza rășinilor de petrol.

Viniltoluenii pot înlocui stirenul în anumite domenii de utilizare, comportîndu-se ca un monomer valoros pentru sinteza rășinilor alchidice vinilate și pentru rășini poliesterice nesaturate cu contracție redusă.

Obținerea viniltoluenilor este posibilă prin dehidrogenarea etiltoluenilor de sinteză sau a acelora

Tabelul 2

PROPRIETĂȚILE FIZICE PRINCIPALE ALE STIRENULUI, α-METILSTIRENULUI, VINILTOLUENILOR ȘI INDENULUI

Proprietate	Stiren	α-Metilstiren	Viniltoluen			Inden
			orto	meta	para	
Stare de agregare	lichid	lichid	lichid	lichid	lichid	lichid
Masa moleculară	104,14	118,179	118,79	118,79	118,79	116,63
Greutate specifică la 25 °C	0,90119	0,9046	0,9077	0,9076	0,9173	0,9918
Temperatură de fierbere, °C	145,16	165,50	169,84	171,6	172,8	182,47
Temperatură de topire, °C	−30,61	−23,2	−68,54	−86,31	−34,13	−1,5
Indice de refracție n_D^{25}	1,54395	1,5358	1,5413	1,5385	1,5395	1,5737
Căldură de vaporizare cal/g	83,9	77,8	78,4	76,2	76,70	
Căldură de combustie 25°C, cal/g	9683	9744	9759	9755	9755	
Căldură specifică la 25 °C, cal/g	0,4196	0,444	0,424	0,424	0,424	

separați direct din benzinele de reformare catalitică sau de piroliză.

Dezvoltarea producției rășinilor de petrol face ca viniltoluenii să poată fi utilizați direct în amestec cu indenul, diciclopentadiena și alți compuși polimerizabili. În aceste cazuri sînt însă, necesare, condiționări în sensul obținerii unor fracțiuni cu concentrație corespunzătoare ale componenților activi.

În tabelul 2 se prezintă principalele proprietăți fizice ale α-metilstirenului și viniltoluenului [4].

Indenul

Indenul este componentul principal al rășinilor indenice de tip inden — cumaronic, materia primă pentru acestea constituind-o, pînă la apariția proceselor de piroliză, produsele lichide de proveniență cocsochimică. Prezența indenului în produsele lichide de la piroliză a modificat substanțial baza de materii prime pentru „rășinile indenice". Aceste rășini, cunoscute ca „rășini de petrol", se caracterizează prin prezența în materia primă folosită și a altor componenți activi, ca: stirenul, dar în special viniltoluenii, α-metilstirenul, diciclopentadienă etc. [7].

În S.U.A., producția de rășini de tip indenic din produsele lichide de la piroliză a cunoscut și cunoaște o dinamică deosebită.

Tabelul 3

DINAMICA PRODUCȚIEI DE RĂȘINI DE TIP INDENIC DIN PRODUSELE LICHIDE DE LA PIROLIZA ÎN SUA

Anul	1954	1956	1960	1961	1962	1963
mii t	99,5	111,5	120,2	127,5	132	155
Anul	1964	1965	1966	1967	1980	2000
mii t	160,7	145,2	153,3	143,1	229	535

În perioada 1950—1963 rata anuală de creștere a producției a fost 6,6% și apoi de 3,5—4%. Creșterea producției a fost însoțită de diversificarea sorturilor fabricate, cristalizîndu-se sorturi cu întrebuințări specifice.

Obținerea materiei prime pentru rășinile indenice presupune în toate cazurile separarea unor fracțiuni cu limite de fierbere care să asigure o anumită concentrație de inden și un raport între componenții activi, care prin polimerizare duc la tipuri de rășini cu proprietăți variabile, în funcție de natura materiei prime și de condițiile de polimerizare.

Obținerea acestor rășini se simplifică prin eliminarea necesității pregătirii unor materii prime de înaltă puritate, tehnologia devenind prin aceasta economică.

În tabelul 2 se prezintă principalele constante fizice ale indenului [4].

Tabelul 4

CARACTERISTICILE TEHNICE ALE BENZINELOR DE PIROLIZĂ STUDIATE

Caracteristici	Benzina		
	[10]	I	II
Densitate la 25 °C	0,814	0,819	0,817
Distilare, % vol/°C:			
inițial	45	38	38
10	60	52	51
30	74	63	65
50	90	77	83
70	109	91	108
90	153	130	154
final	182	170	187
Cifră brom g/100 g	80	83	76
Cifră dienică g/100 g	47	16	18
Sulf total, p.p.m.;	55	90	41
Gume existente g/100 ml	10	12	8
Compoziție, % g *			
$C_3 + C_4$	0,58	0,62	0,64
C_5 din care:	19,34	17,88	21,84
— izopren	2,95	2,25	2,66
— ciclopentadienă	3,62	2,35	1,88
— piperilene	2,11	1,68	1,81
— ciclopentenă	0,69	0,45	0,48
C_6 nearomate	7,84	1,88	1,97
Benzen	30,95	28,41	26,22
C_7 nearomate	1,45	0,17	0,98
Toluen	16,89	17,10	14,94
C_8 nearomate	1,16	0,23	— **
Etilbenzen	1,48	1,87	1,93
Xileni	4,28	8,86	8,22
Stiren	4,84	4,80	3,80
C_9 nearomate	0,66	0,26	0,35
Diciclopentenă	0,09	**	**
Diciclopentadienă	3,40	1,67	2,10
Izopropilbenzen	0,07	0,06	0,01
n-Propilbenzen	0,13	0,34	0,10
Propenilbenzen	0,36	**	**
Metiletilbenzeni	0,90	2,20	1,98
Trimetilbenzeni	0,74	2,88	3,05
Metilstireni	1,50	1,62	1,68
Indan	0,39	0,60	0,60
Inden	1,30	1,78	1,65
Naftalină	0,30	0,25	1,95
Necunoscute	1,35	6,52	5,99

Notă: * Determinată cromatografic [8, 9].
** Incluși în „necunoscuți".

Tabelul 5

POTENȚIALUL PRINCIPALILOR COMPONENȚI VALORIFICABILI LA O INSTALAȚIE-STANDARD DE 100 000 t/AN ETILENĂ

Component	Benzina de piroliză					
	%			t/an		
	[10]	I	II	[10]	I	II
Cdp + DcpD.	7,02	4,02	3,98	7020	4020	3980
Izopren	2,95	2,25	2,66	2950	2250	2660
Piperilene	2,11	1,68	1,81	2110	1680	1810
Ciclopentenă	0,69	0,45	0,48	690	450	480
Benzen	30,95	28,41	26,22	30950	28410	26220
Toluen	16,89	17,10	14,94	16890	17100	14940
Etilbenzen	1,48	1,87	1,93	1480	1870	1930
Xileni	4,28	8,86	8,22	4280	8860	8220
Stiren	4,84	4,80	3,80	4840	4800	3800
α-Metilstiren + viniltolueni,	1,50	1,62	1,68	1500	1620	1680
Inden	1,30	1,78	1,65	1300	1780	1650
Naftalină	0,30	0,25	1,95	300	250	1950
TOTAL:	74,31	73,09	69,32	74310	73090	69320

Date experimentale

În cele ce urmează se prezintă informații obținute pe cale experimentală referitor la compoziția a două benzine de piroliză rezultate din instalații diferite; pentru comparare este prezentată și o benzină de piroliză descrisă în literatură [10]. În tabelul 4 sînt redate principalele caracteristici ale celor trei benzine de piroliză.

Interpretarea rezultatelor

Este știut faptul că distribuția componenților benzinei și cantitatea de benzină de piroliză formată depind într-o măsură însemnată de natura materiei prime și de condițiile în care are loc piroliza. Luîndu-se în considerație că în cazul unor materii prime lichide cantitatea de benzină formată este aproximativ egală cu cea de etilenă, se pot trage unele concluzii cu privire la potențialul de componenți polimerizabili prezenți în benzina de piroliză.

În tabelul 5 se prezintă un potențial estimat pentru principalii componenți valorificabili prin separare din benzinele de piroliză cercetate. Acest potențial corespunde unei instalații-standard care produce 100 000 t/an etilenă din materii prime lichide.

Datele prezentate în tabelul 5 arată că benzina de piroliză conține circa 70% componenți care după separare sînt chimizabili. Dintre aceștia, fracțiunii BTX îi revine o pondere de circa 70%, adică circa 50% față de benzina de piroliză, restul de circa 30%, adică circa 20% față de be .ină, revenind componenților polimerizabili.

Acești componenți polimerizabili reprezintă pentru o instalație de 100 000 t/an etilenă cantități însemnate de circa 20 000 t/an. Pentru unii dintre acești componenți, ar putea prezenta interes construirea unor instalații pe lîngă instalațiile de piroliză existente, pentru alții însă, din considerente economice, se impune concentrarea prelucrării pe o singură platformă, care să fie alimentată cu benzină de la mai multe instalații de piroliză.

Dată fiind tendința de creștere a capacităților instalațiilor de piroliză și orientarea preponderentă spre materii prime lichide, rezultă oportunitatea și importanța studierii posibilităților de separare și valorificare a componenților de polimerizare din benzina de piroliză.

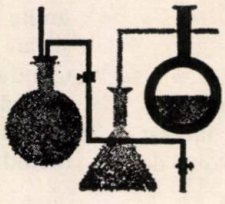
Concluzii

— S-au prezentat date privind conținutul și potențialele de hidrocarburi polimerizabile din unele benzine de piroliză.

— Benzinele de piroliză prezintă o sursă importantă de materii prime pentru industria elastomerilor, a materialelor plastice și a rășinilor sintetice.

Bibliografie

1. Kirk Othmer. Encyclopedia of chemical technology, Second Edition, John Willey Sons, Inc. New-York — London, Sydney, Toronto.
2. Borisov, P. A. și Rabkina, A. L. Neftechemia **4**, nr. 4, 1964, p. 658.
3. Hahn, A. și Roché, M. B.E.I.C. I.P. 429, 1971, p. 41.
4. * * * Technical data book. Petroleum Refining. American Petroleum Institut Washington, D.C., ed. II, 1970.
5. * * * Informații externe din industria chimică, nr. 8—9, 1975.
6. Masaki Sato. Hyd. Proc., **52**, nr. 5, 1973, p. 141.
7. * * * Chem. Eng. News, **24**, iun. 1963, p. 34.
8. Părăușan, V., Mihăilă, D. și Pavel T. Petrol și Gaze **21**, nr. 7 1970, p. 411.
9. Mihăilescu, M., Lipkovics, R., Preda, L. Antonescu, I. și Georgescu, M. Rev. Chim. **27**, nr. 8, 1976, p. 661,
10. * * * BASF Katalysator HO—11 Technisches Merkblatt.



PETRU ONU
VASILE ABABI
CONSTANTIN LUCA
NICOLAE BÎLBĂ

Contribuţii la cunoaşterea posibilităţilor de valorificare a produsului lichid rezultat de la degradarea termică a deşeurilor de cauciuc

D.C. 678.074.002.68

The liquid product resulting by distillation at atmospheric pressure and at a temperature of 25—210°C of the tar obtained by the thermal degradation of the worn out rubber of various origins has been studied. The product has been subject to fractional distillation and the fractions obtained have been analysed by gas-chromatography, IR spectroscopy, liquid-liquid extraction, iodine figure and carbon-hydrogen analysis.

Între deşeurile care rezultă în cantităţi mari, din diferite fabricaţii şi utilizări, un loc important îl ocupă cauciucul uzat. Volumul anvelopelor rezultate din transporturi este în continuă creştere, ceea ce a condus la studii şi preocupări intense pentru găsirea căilor şi mijloacelor adecvate de valorificare a acestora.

Din literatura de specialitate se conturează, în principal, următoarele direcţii de valorificare: utilizarea drept combustibil [1], regenerarea prin diferite metode şi prin reintroducerea cauciucului în circuitul industrial [1, 3, 4], obţinerea de cărbune activ, materiale de construcţie, schimbători de ioni, sau în alte scopuri [1,2—5], descompunerea termică şi valorificarea produselor rezultate [6—11].

Dintre căile de valorificare amintite în ultimul timp, o importanţă mai mare se acordă utilizării cauciucului uzat drept combustibil şi, în special, descompunerii termice a acestuia. Valorificarea prin piroliză a cauciucului uzat, se bazează pe faptul că produsele rezultate în stare gazoasă sau lichidă conţin o serie de componenţi chimici foarte importanţi pentru industria petrochimică.

Avînd în vedere dezvoltarea transporturilor şi, în general, creşterea consumului de cauciuc [12], problema valorificării deşeurilor şi a reintroducerii lor sub diferite forme în circuitul industrial prezintă o importanţă deosebită. Această situaţie reiese pregnant din literatura de specialitate, din care se constată că în ultimii 4—5 ani cercetările privind valorificarea deşeurilor de cauciuc s-au intensificat, încercîndu-se să se indice unele posibilităţi de prelucrare a acestora, printre care şi piroliza termică.

În această lucrare, s-a cercetat posibilitatea valorificării gudronului rezultat de la piroliza termică a cauciucului uzat, de provenienţă diferită.

Partea experimentală

Domeniul de temperatură necesar degradării probelor de cauciuc a fost ales în urma analizei datelor termogravimetrice. În acest scop, s-au luat probe de cauciuc, de provenienţă diferită, dintre care unele au inclus şi material textil utilizat curent pentru ranforsare. Analizînd curbele termogravimetrice se constată că, în domeniul de temperatură 300—600°C, au loc efecte endo- şi exotermice ce corespund diferitelor procese de degradare termică a cauciucului. Pentru anvelope, s-au luat separat probe din banda de rulare şi din flancuri. Efectele termice corespunzătoare probelor luate din banda de rulare au valori maxime de degradare, la temperaturi cu aproximativ 20—40°C mai mari decît cele corespunzătoare probelor luate din flancuri. Această diferenţă este datorată compoziţiei chimice diferite a cauciucului, din cele două tipuri de probe luate în analiză. În cazul probelor luate din flancuri şi în general pentru toate probele analizate, peste efectele termice caracteristice cauciucului se suprapun şi cele corespunzătoare materialului de ranforsare, care în cele mai multe cazuri este format din fibre poliamidice. În toate cazurile, în jurul temperaturii de 600°C apare un efect termic exoterm care, probabil, corespunde combustiei negrului de fum şi resturilor organice formate în urma fenomenelor termice anterioare.

Pentru efectuarea experienţelor, deşeurile de cauciuc uzat au fost fărîmiţate şi apoi supuse degradării termice. Prin încălzirea probelor, în absenţa aerului, s-au obţinut produse gazoase, lichide şi un reziduu solid. Dintre produsele rezultate, 40—50% reprezintă produse lichide (gudron).

Produsul lichid a fost supus unui studiu mai detaliat privind compoziţia, proprietăţile şi comportarea la diferite operaţii de separare. Acest produs are o culoare brun-închisă şi o densitate medie de 0,88—0,90 g/cm^3. În vederea analizei chimice calitative şi cantitative produsul lichid a fost separat în mai multe fracţiuni, prin distilare la presiunea atmosferică şi la o presiune mai mică decît cea atmosferică. Conducerea operaţiei de distilare la presiunea atmosferică a fost corelată cu datele furnizate de analiza cromatografică, în aşa fel, încît fracţiunile obţinute să includă un număr cît mai mic de componenţi.

În această lucrare, s-au studiat fracțiunile obținute prin distilarea gudronului la presiune atmosferică. Ca metode de caracterizare a fracțiunilor s-au folosit: cromatografia în fază gazoasă, spectroscopia în IR, extracția lichid—lichid, cifra de iod și analiza carbon-hidrogen. Pentru separarea cromatografică a componenților, drept fază staționară s-au utilizat: carbowax-20M, squlan sau dinonilftalat depus pe cromosorb W. S-a lucrat în regim programat de temperatură, utilizînd un detector de ionizare. Pentru separarea și dozarea apei s-a folosit o coloană cu porapak-Q.

Rezultate și discuții

Prin distilare la presiunea atmosferică și la temperatura de 25—210°C, gudronul a fost separat în 16 fracțiuni, notate cu $f_1 - f_{16}$. Reziduul rămas a fost prelucrat, în continuare, prin distilare la presiune scăzută și separat în alte fracțiuni.

În figura 1 este prezentată curba de distilare a gudronului la presiune atmosferică. Analizînd această curbă, reiese că ponderea cea mai mare o au componenții al căror punct de fierbere se situează în intervalul de temperatură 110—210°C. În acest interval, curba prezintă două maxime, *a* și *b*, cărora le corespund următoarele domenii ale temperaturii de distilare: 140—145°C, respectiv 178—184°C. Maximul *a* corespunde în principal separării xilenilor, stirenului, etilbenzenului etc., iar maximul *b* corespunde distilării derivaților de trialchilbenzen, în care grupările alchil pot include C_1-C_3 atomi de carbon. O cantitate apreciabilă de produs lichid distilă, de asemenea, în intervalul de temperatură 162—166°C. Acesta este, în principal, domeniul de distilare a α-metilstirenului și a altor derivați mono- sau dialchilați ai benzenului, în care grupările alchil sau izoalchil conțin C_1-C_2 atomi de carbon. Alături de derivați alchilați ai benzenului, în intervalul de temperatură 110—210°C, mai separă, în cantități mici: naftene, alchene, izoalchene, alcani și izoalcani.

Datele obținute pe cale experimentală arată că distilatul rezultat la presiune atmosferică are o compoziție complexă, incluzînd peste 40 de componenți, dintre care 15—18 se găsesc într-o proporție mai mică de 0,05%, în raport cu gudronul obținut la descompunerea termică a deșeurilor de cauciuc.

În tabelul 1 sînt prezentați o parte din componenții chimici ai fracțiunilor $f_1 - f_{16}$, componenți care au fost separați cromatografic. Analizînd datele din acest tabel, se constată că fracțiunile obținute prin distilarea gudronului la presiune atmosferică conțin componenți chimici din următoarele grupe: alcani, izoalcani și cicloalcani; alchene, izoalchene și diene; hidrocarburi aromatice; compuși organici cu oxigen.

Din punct de vedere calitativ și cantitativ, cea mai importantă este grupa hidrocarburilor aromatice, urmată de cea a hidrocarburilor nesaturate. Dintre hidrocarburile aromatice fac parte, în principal, derivați mono-, di- și trialchilați ai benzenului. Stirenul și α-metilstirenul reprezintă cele mai importante hidrocarburi aromatice nesaturate, din fracțiunile $f_7 - f_{16}$. Dintre derivații di- și trialchilați, o

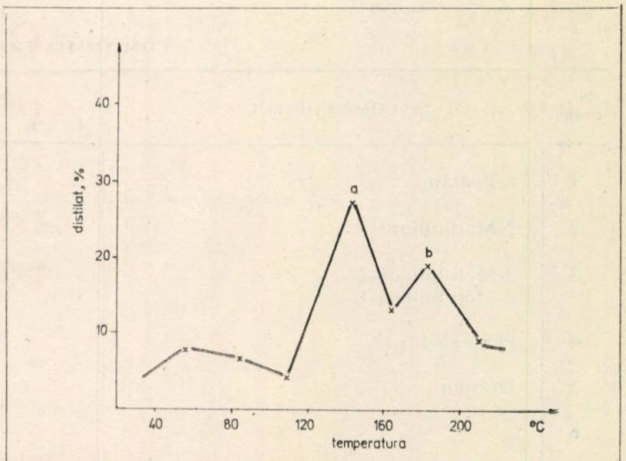


Fig. 1. Curba de distilare a gudronului, la presiune atmosferică.

pondere apreciabilă o prezintă xilenii și derivații alchilați micști de tipul metiletilbenzen, metilvinilbenzen, dimetilvinilbenzen etc. Numărul hidrocarburilor aromatice din distilatul obținut la presiune atmosferică este de aproximativ 20—25, dintre care 12 au fost identificate și sînt prezentate în tabelul 1. Din punct de vedere cantitativ, acești componenți reprezintă aproximativ 80—90% din totalul hidrocarburilor aromatice ce intră în compoziția distilatului obținut la presiune atmosferică. Avînd în vedere proporția acestor hidrocarburi, se poate considera că distilatul la presiune atmosferică reprezintă un concentrat de aromate. De asemenea, se constată că, exceptînd benzenul și o parte din toluen, restul hidrocarburilor aromatice separă în fracțiunile $f_7 - f_{16}$.

În grupa hidrocarburilor nesaturate sînt cuprinse alchene și diene. Prin analiză cromatografică și spectroscopie în IR, în fracțiunile $f_1 - f_6$ s-au pus în evidență pentene, izopentene, hexene și izohexene. Din seria dienelor, drept component mai important, în aceleași fracțiuni, s-a identificat izoprenul. Acesta din urmă, împreună cu izopentenele, reprezintă componenții cei mai importanți din fracțiunile inferioare, în special din fracțiunile $f_1 - f_3$. Izoprenul și butenele sînt componenți importanți ai produselor gazoase ce se formează la degradarea termică a cauciucului. Conținutul global de nesaturate din distilatul obținut la presiune atmosferică este de 8—12%. Pentru a găsi gradul de nesaturare, precum și repartiția generală a hidrocarburilor nesaturate, pentru o parte din fracțiunile obținute s-a determinat și cifra de iod. În tabelul 2, este dată valoarea cifrei de iod pentru fracțiunile analizate. Datele din tabel, confirmă repartiția combinațiilor nesaturate în fracțiuni, repartiție găsită și prin celelalte metode de analiză. După cum se constată, cifra de iod are valori mai ridicate pentru fracțiunile $f_4 - f_6$, scade în cazul fracțiunilor $f_7 - f_9$ și crește treptat, atingînd o valoare maximă în cazul fracțiunii f_{14}. Pentru fracțiunile superioare $f_8 - f_{15}$, valoarea cifrei de iod se corelează foarte bine cu variația concentrației α-metilstirenului și stirenului din această fracțiune.

Tabelul 1

COMPOZIȚIA FRACȚIUNILOR f_1-f_{16} (% gr)

Nr. comp.	COMPONENTUL	FRACȚIUNILE															
		f_1	f_2	f_3	f_4	f_5	f_6	f_7	f_8	f_9	f_{10}	f_{11}	f_{12}	f_{13}	f_{14}	f_{15}	f_{16}
1	n-Pentan	×	×														
2	2-Metilbutan	×	×	×													
3	2-Metilbutenă-2 2-Metilbutenă-1	×	×	×	×												
4	Pentenă-1 și-2	×	×	×	×	×											
5	Izopren	×	×	×	×	×											
6	Izohexan, hexene și izohexene	×	×	×	×	×	×										
7		×	×	×	×	×	×	×									
8		×	×	×	×	×	×										
9		×	×	×	×	×	×	×									
10		×	×	×	×												
11	Ciclohexan		×	×	×	×	×	×	×								
12	Ciclohexenă și acetonă		×	×	×	×	×										
13	Metilciclohexan și ciclohexadienă		×	×	×	×	×	×	×								
14	Alcool izopropilic și metiletilcetonă			×	×	×	×										
15	Benzen			×	×	×	×										
16	Etilciclohexan			×	×	×	×										
17	Alcool metilic			×	×	×	×										
18	Propilciclohexan			×	×	×	×	×									
19	Alcool etilic				×	×	×										
20	Neidentificați					×	×										
21							×										
22	Toluen				×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×		
23	Neidentificați (Probabil, izoparafine superioare)					×	×	×									
24						×	×										
25						×	×	×									
26						×	×	×									
27	Izopropilbenzen						×	×	×	×	×	×	×	×	×		
28	Etilbenzen						×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	
29	*m* + *p*-xilen							×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
30	Propilbenzen							×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
31	*o*-Xilen							×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
32	Izobutilbenzen							×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
33	Stiren							×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
34	*p*-Cumen								×	×	×	×	×	×	×	×	×
35	Dialchilbenzen								×	×	×	×	×	×	×	×	×
36	α-Metilstiren								×	×	×	×	×	×	×	×	×
37	Dialchilbenzen									×	×	×	×	×	×	×	×
38	Dialchilbenzen									×	×	×	×	×	×	×	×
39	Dialchilbenzen									×	×	×	×	×	×	×	×

Tabelul 2

VALOAREA CIFREI DE IOD

Fracţiunea	Cifra de iod	Fracţiunea	Cifra de iod
f_4	205,7	f_{10}	204,7
f_5	201,4	f_{11}	216,8
f_6	209,5	f_{12}	234,3
f_7	197,2	f_{13}	248,3
f_8	189,1	f_{14}	259,4
f_9	191,9	f_{15}	250,3

Concluzii

Analiza produsului lichid rezultat prin distilare la presiune atmosferică şi la temperatura de 25—210°C, a gudronului obţinut prin degradarea termică a cauciucului uzat, a dus la următoarele concluzii:

1. Produsul lichid are o compoziţie complexă, incluzînd aproximativ 40—45 componenţi chimici, din grupa hidrocarburilor saturate, a hidrocarburilor nesaturate, aromate şi a compuşilor organici cu oxigen.

2. Proporţia hidrocarburilor aromatice în produsul lichid este apreciabilă, în rîndul componenţilor predominînd derivaţii mono-, di- şi trialchilaţi ai benzenului.

3. Fracţiunile inferioare (f_1 — f_3) conţin o cantitate apreciabilă de izopren, iar cele superioare (f_8—f_{16}) conţin stiren şi α-metilstiren.

4. După compoziţie şi caracteristici, distilatul ar putea fi utilizat ca atare în diferite scopuri, sau pentru separarea unor componenţi chimici importanţi pentru industria petrochimică, cum ar fi: toluen, etilbenzen, xilen, stiren, izopren, α-metilstiren etc.

Bibliografie

1. CHEATER G. Chem. Ind. (London), **12**, 1973, p. 569.
2. AKZO N. V. Brevet Olanda, 10632, 1972.
3. BARANOVSCHI, A. S., RUMEANŢEV, A. V. şi SIROKOV, A. G. Tr. Vres. Dozh. Nauch. Issled, **52**, 1972 (C.A., **78**, 1973, 61722u);
4. DONGOWSCHI H. şi SCHNECKO, H. Brevet R.F.G., 2159735, 1973.
5. HOMMER, H. Brevet R.F.G., 2051392, 1972.
6. KOHJI, S. şi YASUSHI, I. Raba Daijesuto, **25**, nr. 6, 1973, p. 33 (C.A. **79**, 1973, 107942 s).
7. BECKMAN, J. A. CRANE, G., KAY, E. L. şi LAMAN, J. R. Rubber Age (N.Y.) **105**, nr. 4, 1973, p. 43 (C.A. **78**, 1973, 148750a).
8. DEAB, I. Plast. Hmoty Kauc., **10**, nr. 12, 1973, p. 366 (C.A. **80**, 1974, 109569v).
9. LISKA, J. W. şi BECKMAN, J. A. Brevet S.U.A., 3772242, 1973.
10. LAMAN, J. R. Brevet S.U.A., 904002, 1972.
11. CAŞCAVAL, C. N., VASILE C., ODOCHIAN, L. şi BELDIE, C. Mat. Plast., **13**, nr. 2, 1976, p. 118.
12. VOLINTIRU T., ABABI, V., DRĂGUŞ, C. şi RUSU, C. Mat. Plast. **10**, nr. 9. 1973, p. 484.

* * *

brevet

BIOSTIMULATOR AL FUNCŢIILOR HEMATOPOETICE
BREVET R.S.R. Nr. 66609

Invenţia se referă la un medicament cu acţiune asupra funcţiei hematopoetice a măduvei osoase cu efect de regenerare a hematopoezei, precum şi cu acţiune biostimulatoare generală asupra organismului.

Medicamentul conform invenţiei este constituit dintr-un amestec de patru părţi propolis şi o parte miere de stup, condiţionarea făcîndu-se în vederea administrării, de preferinţă, sub formă de tablete.

Invenţia prezintă următoarele avantaje:

— se realizează un medicament cu eficienţă superioară asupra refacerii funcţiei hematopoetice;

— medicamentul nu este toxic şi este plăcut la administrare.

Acest medicament este utilizabil în orice boli în care există alterarea funcţiei hematopoetice a măduvei osoase.

Dosar nr. 88271
Data înregistrării: 01.11.1976
Data publicării: 15.01.1978
Int. Cl.[2] A 61 K 35/78
Titular: Întreprinderea de medicamente „Biofarm", Bucureşti.

FLORIN G. BĂNICĂ

Dependența curenților polarografici de înălțimea coloanei de mercur în cazul treptelor cinetice și catalitice

D.C. 543.25

Assuming two complexes of the same metallic ion, $A \underset{\rho}{\overset{\rho}{\rightleftharpoons}} B$, $|-E^{A}_{1/2}| > |-E^{B}_{1/2}|$, the limiting currents vs. the square-root of the mercury head ($\sqrt{h}$), for various ρ/σ values ($\sigma = [A]/[B]$) has been numerically calculated. The curves must be approximated by straight lines in the $\sqrt{h}$ range of 5 to 10 $cm^{1/2}$. When a kinetic component is present, the line corresponding to B intercepts the co-ordinate axis and that corresponding to A the abscisses one. If the complex A must catalyse the discharge of hydrogen, the catalytic current vs. $\sqrt{h}$ line also intercepts the abscissas axis. This proves that the ideas of Tur'yan about the "apparent" diffusion character of the catalytic current in the Co-nitroxylaminate system are mistaken.

Ca orice reacție chimică, o reacție de electrod (sau reacție electrochimică) decurge prin mai multe etape succesive. Caracteristic reacțiilor electrochimice este faptul că cel puțin una dintre etapele elementare este o reacție cu transfer de sarcină între două faze diferite prin tipul de conductibilitate electrică: o fază cu conductibilitate electronică și una cu conductibilitate ionică.

Deși reacția cu transfer de sarcină este caracteristică, totuși, în ansamblul reacției de electrod, celelalte etape necesită o atenție egală. Aceste etape pot fi reacții chimice, procese de transfer de masă, procese de adsorbție sau cristalizare. Cinetica electrochimică [1] consideră influența tuturor etapelor intermediare asupra mărimilor electrice care se măsoară în determinările electrochimice.

O mărime fundamentală în cadrul cineticii electrochimice este supratensiunea, definită ca diferența între potențialul de echilibru și potențialul de electrod măsurat la trecerea curentului [2]. Etapa determinantă de viteză determină și tipul de supratensiune: de tranziție, de difuziune, de reacție, de cristalizare.

Problema supratensiunii capătă un caracter special în polarografie, în zona curentului-limită, unde etapa determinantă de viteză este alta decît reacția cu transfer de sarcină. În mod frecvent, etapa determinantă de viteză se stabilește prin interpretarea dependenței curentului-limită de înălțimea coloanei de mercur, h. Modificarea acesteia are efect asupra vitezei de creștere a picăturii de mercur și, prin aceasta, asupra procesului de difuziune. Așadar, dependența curentului-limită de h furnizează informații asupra dependenței vitezei reacției electrochimice de difuziune.

În această lucrare se face o analiză a aplicabilității metodei dependenței de h, în scopul stabilirii caracterului curentului-limită, atît în cazul binecunoscut al curenților de difuziune, cît și în cazul curenților cinetici și al curenților catalitici.

1. Metode pentru stabilirea caracterului de difuziune al curenților-limită

Dacă etapa determinantă de viteză este difuziunea speciei electrochimic-active din volumul soluției către suprafața electrodului, sînt valabile următoarele ecuații, deduse de Ilkovič [4]:

— pentru curentul instantaneu:

$$i_d = 0{,}732\, nFc\, D^{1/2}\, m^{2/3}\, t^{1/6} \qquad (1)$$

— pentru curentul mediu:

$$\overline{i_d} = 0{,}627\, nFc\, D^{1/2}\, m^{2/3}\, t_1^{1/6} \qquad (2)$$

Exprimînd concentrația în $mol.cm^{-3}$, coeficientul de difuziune în $cm^2.\ s^{-1}$, debitul mercurului în $g.\ s^{-1}$ și timpul în s, se obține curentul în A.

Din ecuațiile (1) și (2) rezultă următoarele metode pentru stabilirea caracterului de difuziune al curentului-limită:

a. *Dependența curentului-limită de* $\sqrt{h}$. Conform ecuației lui Poiseuille, debitul de mercur prin capilară este direct proporțional cu presiunea mercurului. Aceasta se poate exprima prin înălțimea nivelului mercurului din rezervor în raport cu capătul inferior al capilarei, h:

$$m = k_1 h \qquad (3)$$

Timpul de picurare, t_1, rezultă din egalitatea între greutatea picăturii și tensiunea interfacială, γ:

$$mt_1 g = 2\pi r\gamma \qquad (4)$$

Rezultă că la un anumit potențial și o compoziție a electrolitului dată:

$$mt_1 = \frac{2\pi r\gamma}{g} = \text{const.} \qquad (5)$$

Deci:

$$t_1 = \frac{k_2}{h} \tag{6}$$

Substituind în (2) expresiile lui m și t_1 rezultă:

$$\overline{i_d} = \text{const.} \sqrt{h} \tag{7}$$

Prin urmare, reprezentînd grafic $\overline{i_d}$ în funcție de $\sqrt{h}$, rezultă o linie dreaptă care, prelungită, trece prin originea axelor de coordonate.

b. *Metoda curbelor i — t.* Cu ajutorul unui înregistrator cu răspuns rapid sau cu un osciloscop se poate înregistra variația curentului în timp, pentru o singură picătură. Conform ecuației (1), curbele obținute sînt parabole cu exponentul 1/6. Aceasta este valabil numai pentru prima picătură sau pentru picături succesive în cazul unei capilare înclinate [7], la care se produce o omogenizare perfectă a soluției după desprinderea fiecărei picături.

c. *Influența temperaturii asupra curentului-limită.* Analizînd dependența de temperatură a constantelor din ecuația (2), Ilkovic [8] a dedus că valoarea coeficientului de temperatură al curentului de difuziune este 1,63% grd.$^{-1}$, în bună concordanță cu datele experimentale.

Dintre cele trei metode prezentate prima este cea mai accesibilă, fiind deosebit de utilă în studii de cinetică electrochimică cu ajutorul metodei polarografice.

2. Dependența curentului-limită cinetic de înălțimea coloanei de mercur

Dacă etapa determinantă de viteză este o reacție chimică, curentul-limită corespunzător se numește curent cinetic. În acest caz este posibilă calcularea constantei de viteză a reacției chimice pe baza determinărilor polarografice [3, 5].

Relația matematică între constanta de viteză și curentul-limită a fost stabilită mai întîi cu ajutorul unei metode aproximative, bazată pe conceptul de strat de reacție [5]. Acesta cuprinde o zonă din imediata apropiere a electrodului, în care echilibrul chimic este continuu perturbat prin consumare sau producerea unui component în reacția cu transfer de sarcină.

O tratare exactă se realizează pornind de la sistemul de ecuații diferențiale ce exprimă variația concentrației în timp, datorită atît difuziunei, cît și reacției chimice. În continuare, se discută numai cazul în care reacția chimică este monomoleculară (sau pseudomonomoleculară) și precede reacția cu transfer de sarcină:

$$A \underset{\rho'}{\overset{\rho}{\rightleftharpoons}} B \xrightarrow{+e} C \tag{8}$$

ρ și ρ' sînt constantele de viteză pentru reacția directă, respectiv, inversă. Se notează:

$$\sigma = \frac{\rho}{\rho'} = \frac{[A]}{[B]} \tag{9}$$

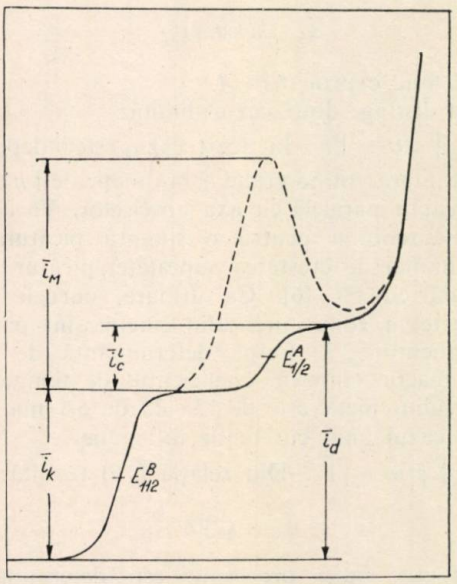


Fig. 1. Trepte polarografice în absența descărcării catalitice a hidrogenului (linia continuă) și în cazul descărcării catalitice a hidrogenului (linia punctată).

Polarograma se prezintă ca în figura 1; prima treaptă corespunde descărcării speciei B, iar a doua, speciei A.

Rezolvînd sistemul de ecuații diferențiale, în ipoteza că A și B au coeficienți de difuziune egali, Koutecký [9] a găsit următoarea relație:

$$\frac{\overline{i_k}}{i_d} = \frac{0{,}886\sqrt{\rho t_1/\sigma}}{1 + 0{,}886\sqrt{\rho t_1/\sigma}} \tag{10}$$

$\overline{i_k}$ este curentul cinetic limită, $\overline{i_d}$ curentul de difuziune corespunzător sumei concentrațiilor speciilor A și B:

$$\overline{i_d} = 0{,}627\ nFD^{1/2} m^{2/3} t_1^{1/6}\ ([A]) + [B]) \tag{11}$$

Pe baza relațiilor (10) și (11) se poate stabili dependența curentului cinetic limită de $\sqrt{h}$. În membrul drept al ecuației (11) numai m și t_1 depind de h, așa că, notînd:

$$k_3 = 0{,}627\ nFD^{1/2}([A] + [B]) \tag{12}$$

se poate scrie:

$$\overline{i_d} = k_3 m^{2/3} t_1^{1/6} \tag{13}$$

Folosind relațiile (3) și (6) se obține:

$$\overline{i_d} = k_4\sqrt{h} \tag{14}$$

unde:

$$k_4 = k_1^{2/3} k_2^{1/6} k_3 \tag{15}$$

Ținînd cont de relațiile (6), (10) și (14) rezultă:

$$\overline{i_k} = \frac{k_4 k_5\sqrt{\rho/\sigma}}{k_5\sqrt{\rho/\sigma} + \sqrt{h}} \cdot \sqrt{h} \tag{16}$$

în care:

$$k_5 = 0{,}886\sqrt{k_3}, \tag{17}$$

curentul fiind exprimat în A.

Se pot distinge două cazuri-limită:

(1) $k_5\sqrt{\rho/\sigma} \ll \sqrt{h}$. În acest caz $\bar{i}_k$ este independent de $\sqrt{h}$ și, reprezentînd grafic $\bar{i}_k$ în funcție de $\sqrt{h}$, rezultă o dreaptă paralelă cu axa absciselor. Variația în timp a curentului pentru o singură picătură este dictată numai de creșterea suprafeței picăturii, proporțională cu $t^{2/3}$ [6]. Ca urmare, curbele $i - t$ înregistrate în zona curentului cinetic sînt parabole cu exponentul 2/3. Etapa determinantă de viteză fiind o reacție chimică, coeficientul de temperatură al curentului cinetic este de 15—20 de ori mai mare decît în cazul unui curent de difuziune.

(2) $k_5\sqrt{\rho/\sigma} \gg \sqrt{h}$. Din relația (16) rezultă:

$$\bar{i}_k \simeq k_4\sqrt{h} \tag{18}$$

În acest caz, viteza procesului este determinată de difuziunea speciei A către electrod. Transformarea speciei A în B decurge practic instantaneu, și ca urmare se înregistrează o singură treaptă polarografică situată în zona primei trepte din figura 1 și avînd curentul-limită egal cu $\bar{i}_d$.

Pentru situații cuprinse între aceste două cazuri-limită se prezintă în continuare rezultatele unui calcul numeric. Se consideră $n = 2$, $D = 10^{-5}$ cm$^2 \cdot$s^{-1}, ([A] + [B]) = 10^{-6} mol. cm^{-3} și se folosesc constantele unei capilare utilizate în [10]: $m = 1{,}89 \times 10^{-3}$ g s^{-1}, $t_1 = 4{,}78$ s, pentru $h = 59$ cm. Rezultă: $k_1 = 3{,}84 \times \times 10^{-4}$, $k_2 = 3{,}2 \times 10^{-5}$, $k_3 = 285$. $k_4 = 9{,}85 \times 10^{-7}$, $k_5 = 15$. Introducînd aceste valori în relația (16) rezultă:

$$\bar{i}_k = \frac{1{,}48\sqrt{\rho/\sigma}}{15\sqrt{\rho/\sigma} + \sqrt{h}}\sqrt{h} \tag{19}$$

Cu ajutorul acestei relații s-a calculat dependența curentului cinetic limită de $\sqrt{h}$, pentru mai multe valori ale raportului ρ/σ. Rezultatele sînt prezentate în figura 2. Interesează în mod deosebit porțiunile curbelor cuprinse între $\sqrt{h} = 5$ și $\sqrt{h} = 10$ cm$^{1/2}$ determinările experimentale situîndu-se în acest domeniu. Se observă că în această regiune curbele sînt foarte apropiate de linii drepte. În practică se obișnuiește ca aceste linii drepte, obținute pe baza datelor experimentale, să fie extrapolate la $\sqrt{h} = 0$ pentru ca, în funcție de valoarea ordonatei la origine, să se decidă asupra caracterului cinetic sau de difuziune al curentului-limită. De aceea, în continuare, ne vom referi numai la dreptele obținute prin extrapolarea porțiunilor cvasiliniare ale curbelor din figura 2. Ecuația acestor drepte este de tipul:

$$\bar{i}_k = a + b\sqrt{h} \tag{20}$$

Pentru $\rho/\sigma = 10^{-3}$ situația este apropiată de cazul-limită (1), porțiunea cvasiliniară a curbei *1* din figura 2 fiind practic paralelă cu axa absciselor.

La valorile mai mari ale raportului ρ/σ panta dreptelor este mai mare decît 0, iar ordonata la origine are valori pozitive. Pe măsură ce raportul ρ/σ crește, panta dreptelor crește, ceea ce indică o mărire a influenței difuziunii asupra vitezei totale a reacției electrochimice. Valoarea $\rho/\sigma = 10^2$ corespunde cazului-limită (2), ordonata la origine fiind practic nulă.

Prin urmare, caracterul cinetic sau de difuziune al curentului-limită, în cazul reacției precedente transferului de sarcină, este determinată de valoarea raportului ρ/σ. Chiar dacă valoarea constantei de viteză ρ este mare, concentrația foarte mică a speciei B, determinată de valoarea mare a constantei σ, conferă curentului-limită un caracter cinetic.

Cazul în care două forme în echilibru, A și B, sînt complecși ai aceluiași cation a fost tratat de K o r y t a [11], care a dedus o ecuație ce permite calculul constantei de viteză a reacției de complexare pe baza determinărilor polarografice. În cadrul acestei discuții interesează influența concentrației ligandului asupra dependenței curentului cinetic de $\sqrt{h}$. Se consideră reacția:

$$[(M(X)_x(Y)_y] + yX \underset{\leftarrow}{\overset{k}{\rightleftharpoons}} [M(X)_{x+y}] + yY \tag{21}$$

unde M reprezintă cationul metalic, iar X și Y doi liganzi diferiți, în exces față de cationul M. Referindune la figura 1, complexul $[M(X)_x(Y)_y]$ se descarcă în domeniul celei de-a doua trepte [specia A în reacția (7)], iar complexul $[M(X)_{x+y}]$ în domeniul primei trepte.

Constanta de echilibru a reacției (21) este;

$$K = \frac{[M(X)_{x+y}][Y]^y}{[M(X)_x(Y)_y][X]^y} \tag{22}$$

Conform definiției:

$$\rho = k[X]^y$$

$$\sigma = \frac{[M(X)_x(Y)_y]}{[M(X)_{x+y}]} = \frac{1}{K}\left(\frac{[X]}{[Y]}\right)^y \tag{23}$$

Rezultă:

$$\rho/\sigma = kK[X]^{2y}[Y]^{-y} \tag{24}$$

Așadar, mărirea concentrației ligandului Y duce la scăderea valorii raportului ρ/σ și, conform figurii 2, aceasta are ca efect micșorarea pantei dreptei ce

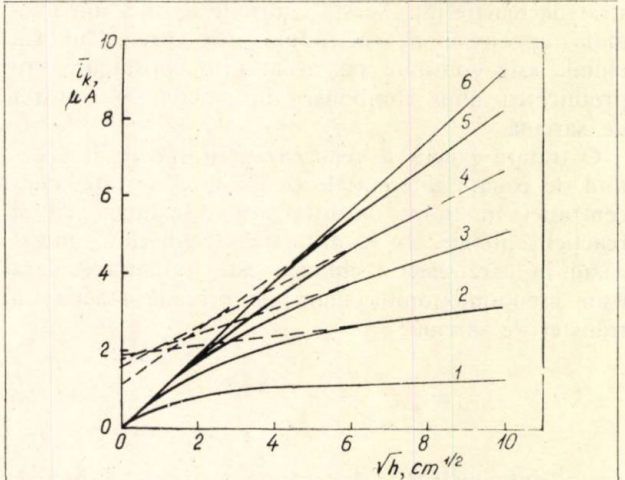


Fig. 2. Dependența curentului cinetic de rădăcina pătrată a înălțimii coloanei de mercur. ρ/σ: *1*— 0,01; *2*— 0,1; *3*— 0,5; *4*— 2; *5*— 10; *6*— 100.

reprezintă dependența curentului cinetic de $\sqrt{h}$. Experimental, acest efect a fost constatat în cazul descărcării complexului amoniacal al cobaltului în prezența ionului nitrohidroxilaminat, $N_2O_3^{2-}$ [12]. În acest sistem se stabilește următorul echilibru:

$$[Co(N_2O_3^{2-})_2(NH_3)(H_2O)]^{2-} + NH_3 + 3\,H_2O \rightleftharpoons [Co(NH_3)_2(H_2O)_4]^{2+} + 2\,N_2O_3^{2-} \quad (25)$$

Dependența de $\sqrt{h}$ a celei de-a doua trepte din figura 1 se poate stabili pe baza relațiilor (14) și (20), ținînd cont că:

$$\bar{i}_c^{\,l} = \bar{i}_a - \bar{i}_k \quad (26)$$

Rezultă:

$$\bar{i}_c^{\,l} = -a + (k_4 - b)\sqrt{h} \quad (27)$$

Se obțin linii drepte care intersectează axa absciselor (fig. 3). Acest tip de dependență este mai puțin obișnuit și se datorează descărcării complexului *A* în zona curentului-limită corespunzător complexului *B*:

$$D \xleftarrow[E^A_{1/2}]{+e} A \rightleftharpoons B \xrightarrow[E^B_{1/2}]{+e} C \quad (28)$$

La descărcarea complexului *B* componenta cinetică se adaugă componentei de difuziune; în cazul descărcării complexului *A*, componenta cinetică se scade. Figurile 2 și 3 arată că nu este vorba de o simplă aditivitate, care ar presupune că reacția chimică și difuziunea se desfășoară în mod independent. De fapt, în stratul de reacție are loc o intercondiționare permanentă a celor două procese.

3. Dependența curentului catalitic al hidrogenului de $\sqrt{h}$

Interpretarea dependenței curentului catalitic de $\sqrt{h}$ este, în general, mai dificilă, deoarece, datorită complexității proceselor de electrod, nu s-a efectuat încă o tratare matematică analogă cu cea din cazul curenților cinetici. Pe baza celor arătate anterior, se prezintă în continuare o analiză a dependenței curentului catalitic de $\sqrt{h}$, pentru mecanismul catalizei prin complex reductibil [13, 14], caracteristic soluțiilor-tampon amoniacale conținînd Co^{2+} și ioni nitrohidroxilaminat. Ligandul *Y* din reacția (21) este în acest caz anionul $N_2O_3^{2-}$ (reacția 25) care, pe lîngă deplasarea descărcării cobaltului la potențiale mai negative, conferă complexului proprietăți catalitice. Simultan cu descărcarea catalitică a hidrogenului se produce și descompunerea complexului catalizator, ca urmare a electroreducerii cobaltului. Curentul înregistrat reprezintă suma curenților corespunzători descărcării catalitice a hidrogenului și descărcării cobaltului din complexul catalizator:

$$\bar{i}_M = \bar{i}_c + \bar{i}_H \quad (29)$$

Acest curent variază continuu la modificarea potențialului, atingînd o valoare maximă, după care scade (linia punctată din fig. 1). S-a arătat [13] că la o valoare dată a potențialului curentul catalitic al hidrogenului

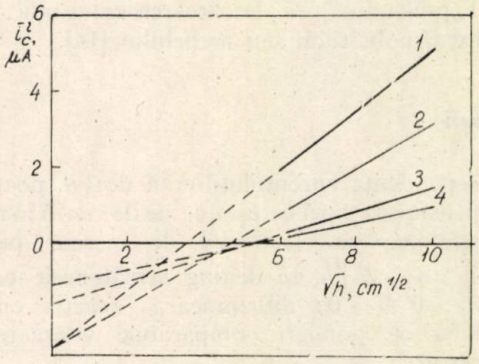


Fig. 3. Dependența curentului $\bar{i}_c^{\,l}$ de rădăcina pătrată a înălțimii coloanei de mercur. ρ/σ: *1* – 0,1; *2* – 0,5; *3* – 2; *4* – 10.

$\bar{i}_H$ este direct proporțional cu curentul corespunzător descărcării complexului catalitic $\bar{i}_c$. Rezultă că $\bar{i}_M$ este direct proporțional cu $\bar{i}_c$. Ținînd cont că dependența lui $\bar{i}_c$ de $\sqrt{h}$ se exprimă printr-o relație analogă cu (27), se obține:

$$\bar{i}_M = a' + b'\sqrt{h} \quad (30)$$

cu $a' < 0$. Relația (30) concordă cu datele experimentale [12, 15]. Așadar, reacția de protonizare a complexului catalitic este practic la echilibru și nu influențează curentul prin parametrii specifici reacției chimice, ci numai valoarea sa efectivă. Dependența curentului de $\sqrt{h}$ este determinată de aceiași factori care determină descărcarea complexului catalitic: (1) difuziunea complexului; (2) în mai mică măsură, deplasarea spre dreapta a echilibrului (25), datorită descărcării cobaltului din complexul amoniacal. În concordanță cu figura 3, creșterea concentrației ionului $N_2O_3^{2-}$ duce la mărirea pantei dreptelor ce reprezintă dependența curentului $\bar{i}_M$ de $\sqrt{h}$ [12, 15].

Din cele arătate rezultă că dacă se consideră ca etapă determinantă de viteză difuziunea complexului catalitic, se explică dependența curentului catalitic al hidrogenului de $\sqrt{h}$ în foarte bună concordanță cu datele experimentale. Astfel, se infirmă concepția lui T u r' y a n [16] asupra caracterului „aparent" de difuziune al curentului catalitic al hidrogenului în sistemul Co-nitrohidroxilaminat.

În cazul descărcării hidrogenului catalizată de un complex nereductibil [14], este posibil, de asemenea, ca dreapta ce exprimă dependența curentului catalitic de $\sqrt{h}$ să aibă ordonata la origine negativă. Aceasta este urmarea faptului că specia catalizatoare se formează prin electroreducerea unui complex care se găsește în echilibru cu un alt complex, ce se descarcă simultan. O astfel de dependență a fost găsită pentru pretreapta catalitică a hidrogenului înregistrată în soluții-tampon CH_3COOH—CH_3COONa(pH=5,20) conținînd 3×10^{-4}M$CoCl_2$ și 6×10^{-4}M cisteină [17].

Trebuie remarcat faptul că la interpretarea dependenței curentului catalitic de $\sqrt{h}$ este necesar să se țină seamă de posibilitatea suprapunerii a două tipuri

de descărcare catalitică a hidrogenului: descărcarea de tip „pre-sodiu" și descărcarea catalizată de un complex al cobaltului sau nichelului [14].

Concluzii

1. Dependența curentului-limită de $\sqrt{h}$ poate da indicații asupra etapei determinante de viteză în reacții electrochimice pe electrodul de mercur picător. Dacă $\bar{i} = a + b\sqrt{h}$, se disting următoarele cazuri:

(I) $a > 0$ $b > 0$: difuziunea și reacția chimică determină cu ponderi comparabile viteza reacției de electrod;

(II) $a > 0$, $b = 0$: reacția chimică este determinantă de viteză;

(III) $a = 0$, $b > 0$: difuziunea este determinantă de viteză;

(IV) $a < 0$, $b > 0$: specia A, căreia îi corespunde curentul-limită studiat, este în echilibru chimic cu o altă specie B, care se descarcă simultan. Între potențialele de semiundă ale celor două procese există următoarea relație:

$$|-E^{A}_{1/2}| > |-E^{B}_{1/2}|$$

2. Dacă A și B sînt doi complecși ai aceluiași cation metalic și descăracrea complexului B conține o componentă cinetică, creșterea concentrației ligandului corespunzător formei A, la o concentrație constantă a cationului metalic, are următoarele efecte: (L) scăderea pantei dreptei $\bar{i}_k$ funcție de $\sqrt{h}$; (II) creșterea pantei dreptei $(\bar{i}_d - \bar{i}_k)$ funcție de $\sqrt{h}$.

3. Dacă dependența de $\sqrt{h}$ a curentului catalitic se exprimă printr-o dreaptă avînd ordonata la origine negativă, complexul catalizator sau complexul care generează specia tranzientă catalizatoare este în echilibru cu un alt complex ce se descarcă simultan.

Lista de simboluri

a, b, a', b' — constante;
c — concentrația, mol cm^{-3};
D — coeficientul de difuziune $cm^{-2} \cdot s^{-1}$;
g — accelerația gravitațională;
γ — tensiunea interfacială;
h — înălțimea coloanei de mercur;
$\bar{i}_d$ — curentul mediu-limită de difuziune;
$\bar{i}_c$ — curentul mediu corespunzător treptei a doua din figura 1;
$\bar{i}^{1}_{c}$ — valoarea-limită a aceluiași curent:
$\bar{i}_H$ — curentul mediu corespunzător descărcării catalitice a hidrogenului;
$\bar{i}_k$ — curentul mediu limită cinetic;
$\bar{i}_M$ — definit prin relația (26);
k — constanta de viteză a reacției (20);
K — constanta de echilibru a reacției (20);
$k_1 - k_5$ — mărimi independente de h, definite, respectiv, prin relațiile (3), (6), (12), (15), (17);
m — debitul mercurului prin capilară;
r — raza capilarei;
ρ, ρ' — constante de viteză pentru reacția directă, respectiv inversă în (8);
σ — constanta de echilibru a reacției (8);
t_1 — timpul de picurare.

Bibliografie

1. VETER, K. J. Electrochemical Kinetics. Academic Press, New York, London, 1967.
2. VETTER, K. J. Electrochemical Kinetics. Academic Press, New York, London, 1967, p. 9.
3. VETTER, K. J. Electrochemical Kinetics. Academic Press, New York, London, 1967, p. 268.
4. HEYROVSKÝ, J. și KUTA, J. Grundlagen der Polarographie. Akademie-Verlag, Berlin, 1965, p. 56.
5. HEYROVSKY, J. și KUTA, J. Grundlagen der Polarographie. Akademie-Verlag, Berlin, 1965, p. 307.
6. HEYROVSKY, J. și KUTA, J. Grundlagen der Polarographie, Akademie-Verlag, Berlin, 1965, p. 25.
7. SMOLER, I. Coll. Czech. Chem. Commun., **19**, 1954, p. 238.
8. ILKOVIC, D. Coll. Czech. Chem. Commun., **10**, 1938, p. 249.
9. KOUTECKY, J. Coll. Czech. Chem Commun., **18**, 1953, p. 597.
10. CĂLUȘARU, A. și BĂNICĂ, F. G. J. Electroanalyt. Chem., **47**, 1973, p. 190, 554.
11. KORYTA, J. Coll. Czech. Chem. Commun., **24**, 1959, p. 2903, 3057.
12. CĂLUȘARU, A. și BĂNICĂ, F. G. Elektrokhimiya, 13, 1977, p. 1417.
13. CĂLUȘARU, A., J. Electroanalyt, Chem., **15**, 1967, p. 269.
14. CĂLUȘARU, A., Electrochim. Acta, **17**, 1972, p. 213.
15. CĂLUȘARU, A. și KUTA, J., Coll. Czech. Chem. Commun., **31**, 1966, p. 814.
16. TUR'YAN, YA. I., Elektrokhimiya, **13**, 1977, p. 1422.
17. BĂNICA, F. G., Teză de doctorat, Institutul de fizică și inginerie nucleară, București, 1977.

CONSTANTIN FIROIU
ILEANA GRUIA

Aspecte tehnico-economice privind industria electrochimică organică

D.C. 621.357.3:338.97

The paper presents some technical and economic aspects concerning some working parameters, the materials for manufacturing the electrodes and the diaphragms and the constructive types of the cells which allowed the organic electrochemical industry to pass over to the high-tonnage production.

Deşi începuturile electrochimiei organice datează încă de la mijlocul secolului trecut, tehnologia electrochimică organică s-a impus de-abia în ultimele decenii, ca urmare a dezvoltării teoriei proceselor de electrod şi a îmbunătăţirii metodelor de investigaţie [1]. La aplicarea electrochimiei în industria organică a contribuit în mare măsură şi rezolvarea unor probleme tehnico-economice care au condus la reducerea costului produselor la valori comparabile cu cele realizate prin procedeele chimice clasice.

În această lucrare sînt prezentate unele aspecte tehnico-economice privind parametrii de lucru, materialele folosite de confecţionarea electrozilor şi diafragmelor şi tipurile de celule de electroliză care au permis industriei electrochimice organice să treacă la producţii de mare tonaj.

I. Optimizarea unor parametri de lucru

1. *Tensiunea electrică*

Tensiunea de la bornele celulelor de electroliză este unul dintre parametrii esenţiali care determină valoarea preţului de cost [2]. Ea poate fi sensibil scăzută prin micşorarea căderilor ohmice şi a polarizaţiei de la electrozi. Căile de reducere a acestor căderi de tensiune pot fi: aplicarea de densităţi mici de curent, micşorarea distanţei dintre electrozi, mărirea conductivităţii electrice a electrolitului şi îmbunătăţirea caracteristicilor diafragmelor.

Întrucît densitatea de curent nu poate fi scăzută sub anumite valori fără a împieta asupra productivităţii şi cheltuielilor de fabricaţie, căderile ohmice sînt reduse, de obicei, prin apropierea la limită a electrozilor, prin creşterea conductivităţii electrice a diafragmelor (grosimi mici şi porozităţi mari) şi a electroliţilor. Modalităţile de reducere a polarizaţiei depind de natura acesteia. În cazul polarizaţiei electrochimice (supratensiune) se dă atenţie materialului şi modului de prelucrare a electrozilor, în timp ce pentru polarizaţia de concentraţie se recurge la agitarea electrolitului şi a electrozilor.

2. *Transferul de masă*

În condiţiile unei electrolize fără agitare, alimentarea cu reactant la suprafaţa electrodului se face aproape exclusiv prin difuziune, datorită apariţiei unei diferenţe de concentraţie lîngă electrod şi în masa electrolitului.

În practică, pentru a intensifica procesele de la electrozi şi totodată pentru a reduce polarizaţia de concentraţie, se recurge la: agitatoare, electrozi rotativi, electrozi vibraţi, electrozi fluidizaţi etc.

Rotirea electrozilor de formă cilindrică a găsit aplicaţie la fabricarea salicilaldehidei prin reducerea acidului salicilic, rezultat al unor cercetări efectuate atît în medii topite, cît şi în soluţii apoase.

Rezultatele bune obţinute la electrosintezele organice cu electrozi vibraţi în condiţii de laborator la 10—100 Hz şi 0,5—1,5 mm amplitudine justifică preocupările de introducere la scară industrială a acestui procedeu de agitare [4].

Mari perspective de aplicare în practică are şi menţinerea în strat fluidizat a particulelor solide supuse electrolizei în vecinătatea electrodului. Prin această tehnică se poate mări substanţial densitatea de curent.

3. *Transferul de căldură*

La electroliza substanţelor organice, datorită densităţilor mari de curent aplicate, transferul de căldură joacă un rol important pentru realizarea de randamente ridicate.

Pentru celulele de electroliză de largă utilizare se folosesc, în acest scop, următoarele procedee: circulaţia electrolitului, răcirea celulelor cu ajutorul serpentinelor sau al mantalelor, evaporarea electrolitului etc. Dintre acestea cea mai largă utilizare o are circulaţia electrolitului. Electrolitul poate fi trecut o singură dată prin celulă (fig. 1a) sau recirculat continuu printr-o singură celulă (fig. 1b) sau printr-o baterie alcătuită, de obicei, din 3—5 celule (fig. 1c). Prin acest procedeu, odată cu transferul de căldură, se realizează şi omogenizarea concentraţiei electrolitului [3].

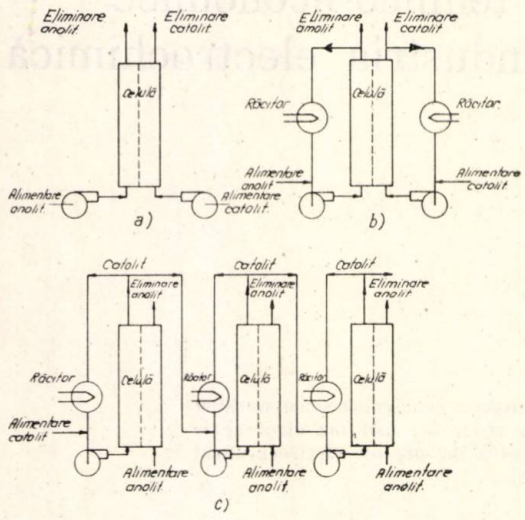


Fig. 1. Scheme de circulaţie a electrolitului prin celule de electroliză.

II. Materiale pentru electrozi şi diafragme

1. *Electrozi*

Trecerea de la instalaţia de laborator la cea industrială ridică două probleme privind electrozii: alegerea materialului cu costul cel mai scăzut şi menţinerea activităţii electrozilor [2].

Materialele din care se confecţionează electrozii au o importanţă deosebită în dirijarea unei reacţii. S-a constatat că, aproape întotdeauna cînd este vorba de influenţa naturii materialului electrodului, aceasta se datorează mai mult mecanismelor foarte complicate ale proceselor electrochimice şi, mai puţin datorită supratensiunii electrodului.

Adsorbţia specifică a produselor intermediare influenţează adesea sensul reacţiei. De exemplu, din diizopropilcetonă se obţine hidrocarbura corespunzătoare pe catozi din cadmiu, în timp ce cu catozi din zinc se formează alcoolul respectiv pe lîngă pinacol.

În cazul soluţiilor care conţin protoni, alegerea catozilor se face în funcţie de mărimea supratensiunii hidrogenului (Pb, Cd, Hg şi amalgame).

Cărbunele pur este un material folosit în multe reacţii electrochimice, dar creează probleme în exploatarea celulelor mari, datorită tendinţei de fisurare şi deformare. Aceste inconveniente pot fi înlăturate prin îmbrăcarea cărbunelui cu cupru sau oţel, sau prin introducerea în masa cărbunoasă a cîtorva procente de cupru sau antimoniu. În ambele variante se îmbunătăţeşte stabilitatea dimensională a electrozilor, fără a li se modifica performanţele.

Pentru procesele mai puţin pretenţioase, se foloseşte de obicei oţelul, datorită costului scăzut şi rezistenţei mecanice mari.

Alegerea materialului pentru anozi este mai dificilă decît pentru catozi, datorită coroziunii, în special în mediile acide.

În soluţii diluate de acid sulfuric se folosesc electrozi confecţionaţi din aliajul avînd compoziţia: 98,7% Pb, 1% Ag, 0,3% Sn şi 0,02% Co. Tot în astfel de soluţii a dat rezultate bune şi PbO_2 presat în grătare turnate din aliaje de plumb [5, 6].

Anozii folosiţi în medii alcaline şi la care rezultă oxigen gazos sînt confecţionaţi, de obicei, din nichel, oţel slab aliat sau oţel inoxidabil.

Pentru halogenuri organice se întrebuinţează frecvent grafitul, şi în cazuri speciale titanul aliat cu ruteniul.

S-au experimentat cu succes anozi confecţionaţi din metale obişnuite sau din oxizii acestora (Fe_3O_4, PbO_2) acoperiţi cu straturi subţiri din metale nobile sau metale cu tendinţă mare de pasivare, cum este titanul.

Pe lîngă alegerea materialului electrodic care să satisfacă cît mai bine cerinţele unei reacţii electrochimice, trebuie să se ţină seamă şi de schimbările chimice şi fizice ale acestuia în timp, care pot altera selectivitatea şi eficienţa procesului de electrod.

Ca exemple de modificări chimice se pot cita pierderea mercurului (elementul activ) din catozii de plumb amalgamat şi depunerea pe catod a unor elemente inactive (argintul sau cuprul în cazul obţinerii adiponitrilului din acrilonitril).

O problemă des întîlnită în electrosintezele organice o constituie formarea pe electrozi a unui strat de polimeri, datorită apariţiei în electrolit a unor intermediari foarte reactivi. Evitarea polimerizării se poate realiza prin modificarea condiţiilor de lucru, dar mai ales printr-o alegere corespunzătoare a solventului.

Pentru menţinerea activităţii electrozilor se poate recurge la următoarele procedee: curăţirea periodică a electrozilor pe cale chimică sau mecanică, inversarea polarităţii curentului electric, plasarea judicioasă a electrozilor, evitarea pierderilor de curent sau tensiune etc.

2. *Diafragme*

Multe procese tehnologice de obţinere a produselor organice reclamă separarea anolitului de catolit cu ajutorul diafragmelor, pentru a evita scăderea randamentului de curent sau pentru a preveni exploziile în cazul cînd la electrozi rezultă şi gaze (hidrogen la catod şi oxigen sau clor la anod).

Diafragmele trebuie să îndeplinească anumite condiţii, dintre care se menţionează: rezistenţă electrică scăzută, stabilitate dimensională, să limiteze interdifuziunea componentelor anolitului şi catolitului (altele decît ionii care transportă curentul) să aibă durată mare de folosire şi cost scăzut [3].

Diafragmele utilizate în prezent pot fi clasificate în: diafragme neselectiv permeabile şi diafragme selectiv permeabile.

Diafragme neselectiv permeabile sînt confecţionate din materiale care permit difuziunea speciilor ionice sau moleculare fără să le afecteze numerele de transport.

În practică se folosesc materialele ţesute şi neţesute cu o gamă largă de porozitate, ca: pînză filtrantă din sticlă, polipropilenă, teflon, plăci din azbest sau pîslă, materiale poroase din polietilenă, teflon, policlorură de vinil, cauciuc.

Rezistenţa electrică şi difuziunea acestor diafragme depind de permeabilitatea, corosivitatea şi grosimea lor. Au fost elaborate metode de evaluare a conductivităţii electrice şi de corelare a acesteia cu factorii menţionaţi pentru diferite materiale poroase.

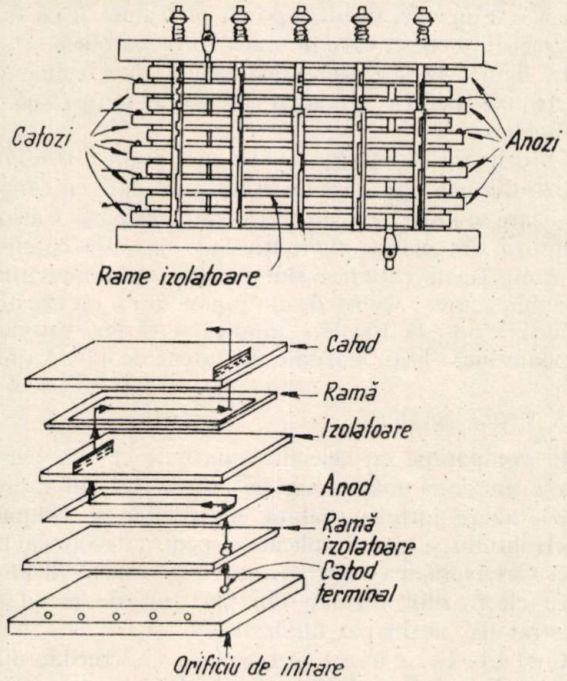


Fig. 2. Celulă filtru-presă.

Diafragme selectiv permeabile. Cunoscute şi sub denumirea de membrane schimbătoare de ioni, aceste diafragme, permit filtrarea rapidă a anionilor în detrimentul cationilor, şi invers. Ele se confecţionează din diferiţi polimeri.

Proprietăţile membranelor schimbătoare de ioni pot fi modificate acţionînd asupra compoziţiei şi porozităţii polimerului, capacităţii de schimb, grosimii etc.

Rezultate bune au dat diafragmele executate dintr-un copolimer de stiren şi divinilbenzen, care este sulfonat pentru selecţia caţionilor (cationit) sau aminat pentru selecţia anionilor (anionit).

Pentru îmbunătăţirea rezistenţei mecanice, foarte adesea aceste diafragme sînt armate cu fibre din sticlă sau cu PVC.

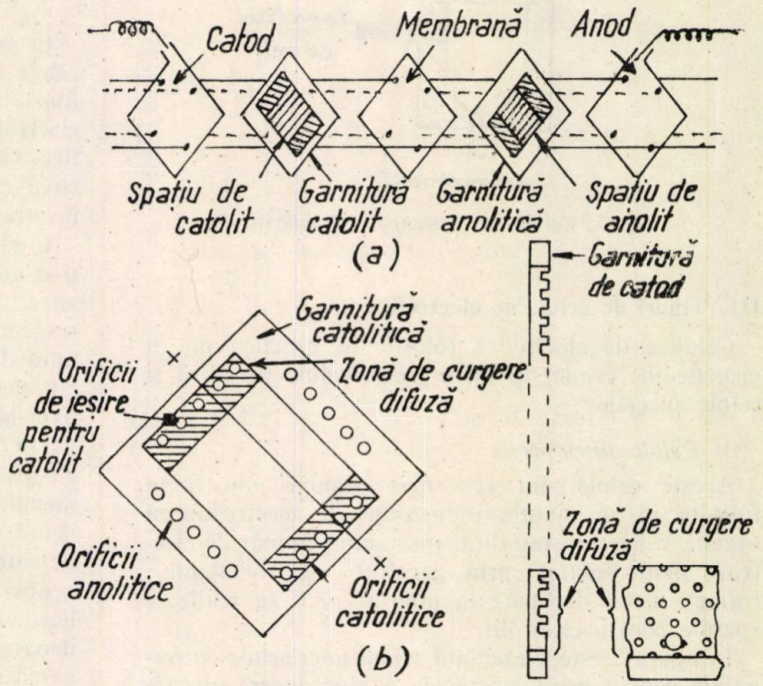


Fig. 3. Celulă filtru-presă cu membrană schimbătoare de ioni.

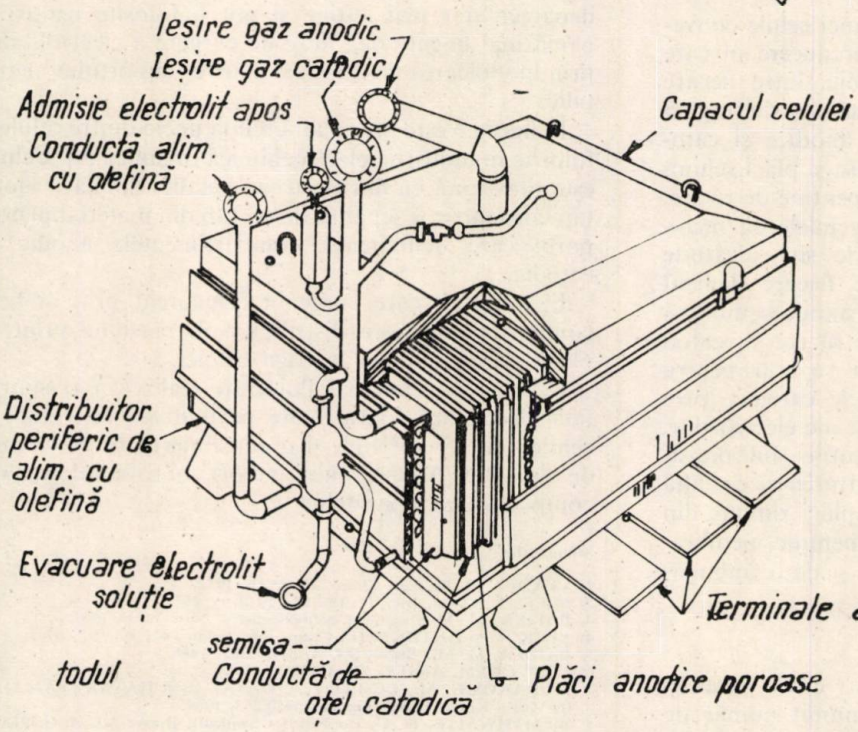


Fig. 4. Celulă tip cuvă.

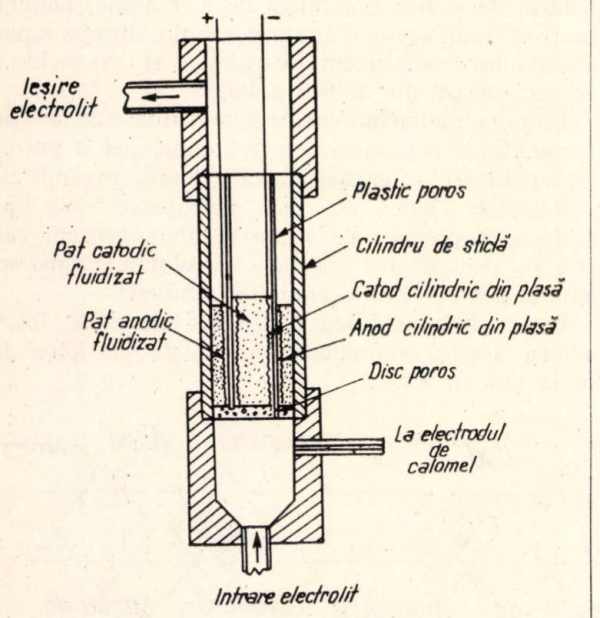


Fig. 5. Celulă cu electrozi fluidizaţi.

III. Tipuri de celule de electroliză

Celulele de electroliză folosite în practică pot fi grupate în: celule tip filtru-presă, celule tip cuvă şi celule speciale.

1. *Celule filtru-presă*

Aceste celule sînt cele mai comune construcţii folosite în instalaţiile industriale de electrosinteză organică. Ele constau dintr-un anumit număr de electrozi plaţi separaţi prin garnituri electroizolante (rame), astfel decupate în interior încît să realizeze spaţiile pentru electrolit.

În figura 2 este prezentată schiţa unei celule convenabile pentru orice reacţie de oxidoreducere în care nu se foloseşte diafragmă. La nevoie, între fiecare pereche de rame se poate intercala cîte o diafragmă pentru separarea compartimentelor anodice şi catodice. La acest tip de celulă se pot plasa şi plăci schimbătoare de căldură, prevăzute cu serpentine de răcire.

Tot în această categorie intră şi celulele cu membrane schimbătoare de ioni [7]. Ele sînt alcătuite dintr-un anumit număr de elemente, fiecare element constînd din: anod, garnitura pentru anod, membrană schimbătoare de ioni, garnitură pentru catod, catod (fig. 3a). Electrolitul este alimentat separat pentru spaţiile anodice şi separat pentru cele catodice prin canalele practicate în zonele periferice ale electrozilor, garniturilor şi membranelor. Garniturile sînt prevăzute în zonele de curgere (una la intrarea şi cealaltă la ieşirea electrolitului) cu cîte două plăci zimţate din material plastic, care au rolul de a menţine membranele la distanţele dorite de electrozi şi de a îmbunătăţi curgerea electrolitului (fig. 3b).

2. *Celule tip cuvă*

Aceste celule sînt alcătuite dintr-o cuvă paralelipipedică în care se montează un anumit număr de anozi şi catozi, fixaţi la distanţe mici. De obicei, anozii se prezintă sub formă de plăci, iar catozii sub formă de ţevi, care servesc şi la răcirea electrolitului. Dacă este nevoie, celulele pot fi prevăzute şi cu diafragme din azbest, care îmbracă ţevile catodice.

În figura 4 este prezentată schiţa unei celule de electroliză pentru oxidarea la scară industrială a olefinelor.

Catozii sînt făcuţi din ţevi de oţel puţin turtite, iar anozii din plăci poroase de grafit prevăzute cu canale prin care se introduc olefinele în stare gazoasă. Catozii şi anozii sînt plasaţi alternativ la o distanţă de circa 10 mm. Ţevile catodice sînt înconjurate cu ţesătură de azbest, care joacă rol de diafragmă filtrantă. O astfel de celulă posedă 16 plăci anodice şi 15 ţevi catodice şi poate lucra la o densitate de curent de 110 A/dm^2.

3. *Celule speciale*

În comparaţie cu celelalte tipuri de celule, aceste celule au două mari avantaje: realizează un raport foarte mare între suprafaţa electrozilor şi volumul electrolitului şi pot fi aplicate şi pentru reacţii catalitice. Caracteristica acestor construcţii constă în folosirea electrozilor formaţi din particule de metal fie în strat fix, fie în pat fluidizat.

Celulele cu straturi fixe constau dintr-o cuvă metalică de formă cilindrică încărcată cu alice metalice, deasupra cărora se află electrolitul respectiv. De obicei, peretele cuvei serveşte drept unul dintre electrozi, iar stratul de alice, drept celălalt electrod. Acest gen de celulă a fost folosită prima dată la fabricarea tetraalchilplumbului [8].

La celulele cu electrozi fluidizaţi, unul sau ambii electrozi constau din particule metalice menţinute în suspensie prin curgerea ascendentă a electrolitului. Particulele folosite în calitate de catod pot fi din cupru sau din sticlă şi polistiren, acoperite cu cupru. Particulele din materiale nemetalice cuprate sînt preferabile celor din metal masiv, deoarece sînt mai ieftine şi pot fi folosite pentru o gamă mai bogată de viteze de curgere a electrolitului prin modificarea densităţii şi mărirea suportului nemetalic.

În figura 5 este prezentată schiţa uneia dintre celulele folosite în industria electrochimică organică [9]. Celula este prevăzută cu doi electrozi metalici tubulari, montaţi concentric şi separaţi de un tub din material plastic poros care delimitează compartimentele anodic şi catodic.

Electrolitul, care curge în echicurent prin ambele compartimente, este distribuit sub presiune printr-o placă poroasă aflată la baza celulei.

Celulele cu electrozi fluidizaţi realizează o suprafaţă electrodică foarte mare pe unitatea de volum a celulei, de 75 cm^2/cm^3, şi o densitate mare de curent, de circa 100 A/cm^3, ambii factori contribuind sensibil compactizarea aparatelor.

Bibliografie

1. VLĂDEA, R. St. Cer. Chim., **20**, nr. 6, 1972.
2. BECK, F. Chem. Ing. Techn., **42**, 1970, p. 153.
3. BAIZER, M. M. Organic Electrochemistry, New York, 1973.
4. BECK, F. şi GUTHKE, H., Chem. Ing. Techn., **41**, 1969, p. 943.
5. BAIZER, M. M., Brevet S.U.A. 3.414.202, 1968.
6. * * * CHEM. ABSTR. **71**, 45113 W, 1969
7. MURAKOSHI, M., UCHIO, Z., NOZAKI, S. şi HATAKEYAMA, T. (to Asahi Kasei) Brevet Japonez 6930,253, 1969.
8. BRAITHWAITE, D. G. (to Nalco Chemical), Brevet S.U.A. 3.391.067 1968
9. Salter, D. S. şi SMITH, D. H., Brevet R.F.G. 1950.379, 10 sept., 1970; C.A., 74, 9057 j, 1971.

* * *

STOIAN PETRESCU
VALERIA PETRESCU
ION GALASIU

Curentul de difuziune în electrodul halogen—cărbune activ în halogenuri topite

D.C. 621.3.032.2

Using some qualitative hypotheses based on partially filled pore model one explains the way in which the diffusion current which appears in the pores of halogen-active carbon electrode type in molten salts determines the shape of cathodic polarization curves.

În această lucrare, pornind de la ipotezele modelului porului parțial umplut [1, 2, 3], se propune să se elucideze problema influenței pe care o are curentul de difuziune ce apare în porii unui electrod de tipul halogen — cărbune activ în săruri topite asupra alurii curbelor de polarizare catodică (descărcare). În lucrări anterioare [1, 3] s-a arătat că în procesul de polarizare catodică a unui electrod halogen-cărbune activ în halogenuri topite, curentul de difuziune I_{dif}, împreună cu curentul de desorbție termică $I_{d\cdot t}$, joacă un rol important în determinarea alurii curbelor de polarizare.

Prezentarea calitativă a desfășurării procesului de polarizare catodică însoțit de difuziune în pori poate duce la o anumită imagine asupra variației curentului de difuziune I_{dif} în timp.

Astfel, în figura 1, se consideră modul de variație calitativă a curentului de difuziune I_d, împreună cu curentul de desorbție termică $I_{d\cdot t}$ în timpul unui proces de polarizare catodică a electrodului halogen-cărbune activ (în sistemele $KX — AgX$, unde $X =$ = Cl, Br, I).

Totodată, s-a prezentat și alura de variație a curentului de desorbție termică $I_{d\cdot t}$ în timpul procesului de polarizare anodică, care a precedat polarizarea catodică (curba AB). Se constată că după începerea polarizării anodice (încărcarea), odată cu adsorbția de halogen pe cărbunele activ, curentul de desorbție termică crește de la zero pînă la un palier (AB). Acest palier se atinge atunci cînd potențialul electrodului rămîne constant (zona BC). Pe această zonă cărbunele nu mai adsoarbe (deoarece potențialul rămîne constant), și deci tot halogenul depus pe electrod se pierde prin desorbție termică; curentul de desorbție termică devine deci egal cu curentul de încărcare ($I_{d\cdot t} = I_i$). La întreruperea curentului de încărcare, în timpul de comutare pe descărcare, are loc o scădere bruscă a curentului de desorbție termică pe curba CD. În momentul începerii descărcării (polarizarea catodică), curentul de desorbție termică are valoarea sa maximă $I_{d\cdot t\cdot max\cdot d}$, după care scade continuu (DE).

La momentul $\tau = 0$ (la descărcare — punctul a), cărbunele se află în echilibru, din punctul de vedere al concentrației de halogen din pori; este clar, deci, că în acest moment curentul de difuziune este zero: $I_{dif} = 0$. Odată cu începerea descărcării I_{dif} crește, pornind de la zero, pe o anumită zonă ab (fig. 1). Ulterior, I_{dif} trece printr-un maxim plat (porțiunea bc) și scade din nou (porțiunea cd). Creșterea inițială se datorește, în principal, faptului că începînd descărcarea scade concentrația de halogen în exteriorul porilor. Este posibil ca la creșterea rapidă de pe această zonă a lui I_{dif} să contribuie și un eventual efect de „suprapresiune ionică" existentă în pori la sfîrșitul polarizării catodice (în special în cazul intensităților de polarizare anodică mari și la temperaturi ridicate), timp în care ionii de halogen sînt „obligați" să pătrundă în pori și să stea acolo. Odată începută descărcarea, ar apărea în primele momente un fel de „destindere" pentru echilibrarea sistemului cărbune — sare topită, proces care ar corespunde zonei de scădere mai rapidă a potențialului φ — în primele secunde sau minute — atît la autodescărcare, cît și la descărcare. În aceste momente $I_{d\cdot t}$ scade rapid de la valoarea maximă care o avea în timpul încărcării $I_{d\cdot t} = I_i$ (I_i — curentul polarizării anodice), pînă la o anumită valoare, care se poate consi-

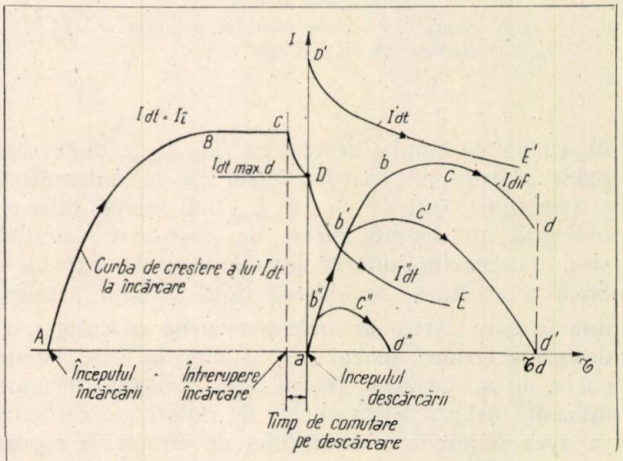


Fig. 1. Variația lui $I_{d.t}$ și I_{dif} în timpul polarizării catodice.

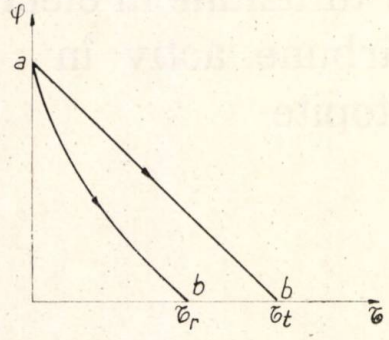


Fig. 2. Alura curbei de descărcare în cazul $I_{dif.max} \ll I_{d.t}$; τ_t — timpul teoretic de descărcare, τ_r — timpul real de descărcare.

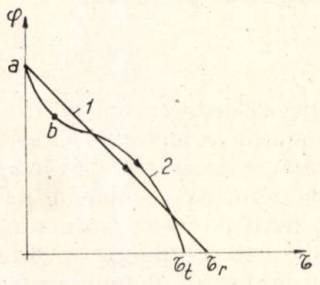


Fig. 3. Alura curbei polarizării catodice în cazul $I_{dif.max} \simeq I_{d.t}$;

1 — curba fără pierderi termice și difuziune; *2* — curba cu pierdere termică și difuziune; pe porțiunea *ab*, $I_{d.t} > I_{dif}$ pe porțiunea $b\tau_r$, $I_{d.t} < I_{dif}$; în punctul *b*, $I_{dif} = I_{d.t}$.

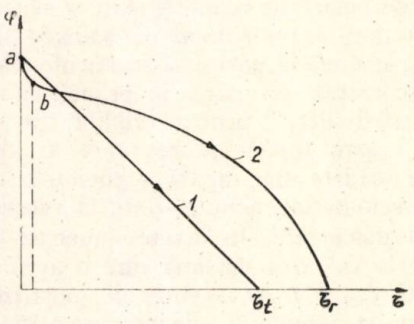


Fig. 4. Alura curbei de polarizare catodică în cazul $I_{dif.max} \gg I_{d.t}$.

1 — curba teoretică; *2* — curba reală; pe porțiunea *ab*, $I_{d.t} > I_{dif}$; pe porțiunea $b\tau_r$, $I_{d.t} \ll I_{dif}$.

dera maximă pentru descărcare $I_{d\cdot t\cdot max\cdot d}$, după care scăderea este mult mai lentă (funcție de temperatură și potențial). Întrucît $I_{d\cdot t}$ și I_{dif} au semne diferite, influența lor asupra curbei de polarizare catodică va fi în consecință diferită și va depinde de suma algebrică a acestora. Se disting două situații extreme una în care curba *ab* întîlnește curba curentului de desorbție termică (cazul $I''_{d.t}$) și alta în care aceste curbe nu se întîlnesc (cazul $I'_{d.t}$). Evident, o mare influență asupra alurii curbei de polarizare catodică va avea și ponderea curentului de difuzie în raport cu cel de desorbție termică. Astfel, prin combinarea celor două curbe $I'_{d.t}$ și $I''_{d.t}$ cu cele trei curbe ale curentului de difuziune *abc*, *ab'c'* și *ab''c''* se pot explica calitativ toate alurile întîlnite experimental la curbele de polarizare catodică, în zona de început și cea de mijloc.

1. *Cazul* $I_{dif\cdot max} \ll I_{d\cdot t}$ *(fig. 2)*

Curentul de difuziune este practic neglijabil față de cel de desorbție termică, și în consecință alura curbei de polarizare catodică va fi determinată numai de pierderile prin desorbție termică. Pornind de la ideea că în absența pierderilor prin desorbție termică și a difuziunii, potențialul φ în timpul polarizării catodice scade liniar (curba *ab*, fig. 2), efectul desorbției termice va fi acela al abaterii de la linia dreaptă (curba *ab'*, fig. 2).

2. *Cazul* $I_{dif\cdot max} \simeq I_{d\cdot t}$ *(fig. 3)*

În acest caz, la un moment dat $I_{dif} = I_{d\cdot t}$, după care $I_{dif} > I_{d\cdot t}$. În momentul de egalitate a celor doi curenți, concavitatea curbei de polarizare catodică schimbă semnul (fig. 3). Curba se abate de la linia dreaptă destul de puțin, deoarece cei doi curenți sînt cam de același ordin de mărime.

3. *Cazul* $I_{dif\cdot max} \gg I_{a\cdot t}$ *(fig. 4)*

În principiu, această situație seamănă cu cea anterioară, dar aici curentul de difuziune mediu va fi mult mai mare decît cel de desorbție. În consecință, curba de polarizare catodică va schimba rapid concavitatea și se abate mult de la o dreaptă (fig. 4).

4. *Interpretarea rezultatelor experimentale*

Pe baza ipotezelor prezentate anterior se pot explica alurile unor curbe experimentale de polarizare catodică a electrozilor clor, brom, iod — cărbune activ în halogenuri topite; se pot explica ramurile de început ale curbelor φ/Q [4, 5], precum și evoluția acestor curbe funcție de timpul de încărcare (τ_i) și temperatură. Prin *Q* s-a notat cantitatea de electricitate rezultată din desorbția electrochimică a halogenului de pe cărbune activ în timpul polarizării catodice (coul/cm² electrod).

Dacă ne referim la curba φ/*Q* la 400°C (fig. 5) se constată următoarele. Toate curbele încep cu conca-

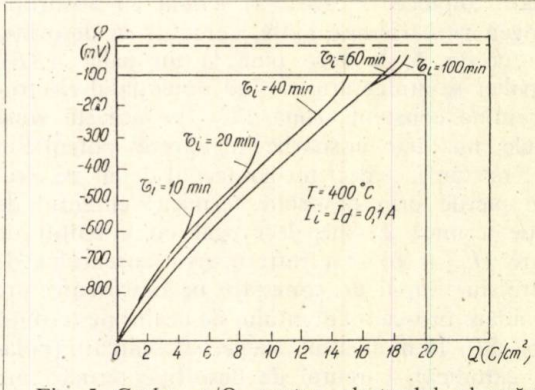


Fig. 5. Curba φ/Q pentru electrodul clor-cărbune activ în sistemul KCl—AgCl, funcție de diverși timpi de încărcare τ_i la 400°C, $I_i = I_a = 0{,}1$ A (I_a — curentul de polarizare catodică).

vitatea în sus și după o scurtă zonă (ramura de început) schimbă concavitatea, datorită influenței curentului de difuziune, care devine mai mare decît curentul de desorbție termică. Se constată clar că influența difuziunii crește pe măsură ce crește timpul de încărcare, lucru explicabil prin umplerea mai consistentă a porilor cu gaz la timpi de încărcare mai mari. Curbele evoluează de la cazul *2* prezentat mai sus, la cazul *3*. Zonele liniare se explică prin faptul că influența desorbției este mică la această temperatură, iar difuziunea se menține practic constantă pe o bună parte din timpul procesului de polarizare catodică. Adică zona *bc* din figura 1 durează atît cît durează în curba de polarizare catodică zona liniară. Cînd curentul de difuziune începe să scadă (*cd*, fig. 1), se modifică și panta curbei de polarizare catodică, și anume ea crește; potențialul scade mai repede, curentul de difuziune nu mai poate face față ritmului în care are loc desorbția.

Temperatura de 500°C (fig. 6) oferă pentru curbele φ/Q aluri care pun și mai bine în evidență influența celor două efecte: desorbția termică și difuziunea. Odată cu creșterea temperaturii crește desorbția termică și începe să scadă influența difuziunii (deși coeficientul de difuziune crește, prin pătrunderea mai adîncă a topiturii în pori, scade volumul de gaz din interiorul porilor, ceea ce face ca golirea ei să aibă loc mai repede). Astfel, curba corespunzătoare la $\tau_i = 10$ min (fig. 6) se prezintă ca în cazul 1, adică practic influența difuziunii este neglijabilă față de cea a desorbției termice. Cu alte cuvinte, deoarece timpul de încărcare a fost relativ scurt, clorul nu a fost adsorbit decît pe suprafața exterioară a cărbunelui, fără să aibă timp să pătrundă în adîncimea porilor pentru a umple volumul disponibil. Mai mult decît atît, s-ar putea întîmpla ca în momentul întreruperii descărcării curentul de difuziune orientat de la topitură către electrod să-și păstreze acest sens și în timpul descărcării, acționînd în același sens ca și desorbția termică asupra scăderii rapide a potențialului, lucru pus în evidență prin lungimea mai mare a ramurii de început, cu pantă abruptă.

Curba următoare, cu $\tau_i = 20$ min (fig. 6), deja pune în evidență influența difuziunii, care pare a fi cam de același ordin de mărime cu cea a desorbției termice. Cele trei curbe care urmează, avînd aceeași alură, dar cu ramură de început din ce în ce mai scurtă și mai puțin abruptă, pune în evidență tot mai mult faptul că efectul difuziunii crește, momentul $I_{dif} = I_{d \cdot t}$ fiind mai repede atins. Zona liniară care urmează ramurilor de început se explică probabil prin menținerea lui I_{dif} la un anumit palier, după care urmează o cădere bruscă, care explică schimbarea de pantă ce survine la $\varphi = 500$ mV. În cazul ultimei curbe, influența difuziunii este mai mare ca la cele anterioare, porii s-au umplut mai complet cu gaz, dar curentul de difuziune este de același ordin cu cel de desorbție termice, ceea ce dă curbei de descărcare o alură aproape rectilinie pe o importantă porțiune a sa.

Curbele de la 600°C (fig. 7) seamănă toate cu ultima curbă de la 500°C, însă se observă că influența desorbției termice tinde să se impună asupra difuziunii, deoarece ultima curbă ($\tau_i = 80$ min) are concavitatea orientată numai în sus.

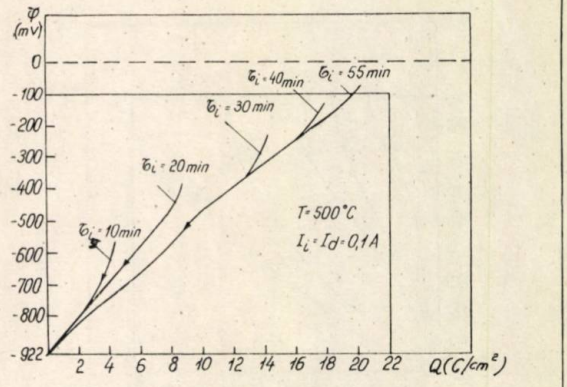


Fig. 6. Curba φ/Q pentru electrodul clor — cărbune activ în sistemul KCl — AgCl, funcție de τ_i, la 500°C, $I_i = I_d = 0{,}1$ A.

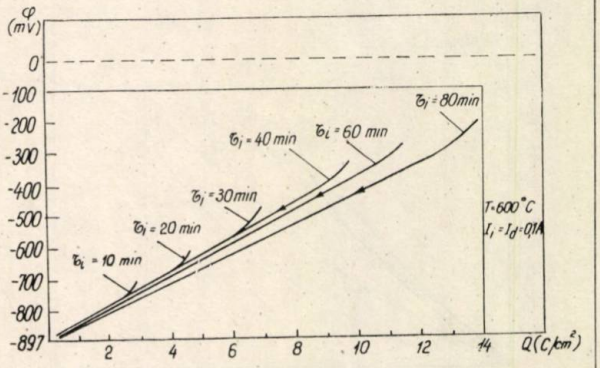


Fig. 7. Curba φ/Q pentru electrodul clor — cărbune activ în sistemul AgCl — KCl, funcție de τ_i, la 600°C, $I_i = I_d = 0{,}1$ A.

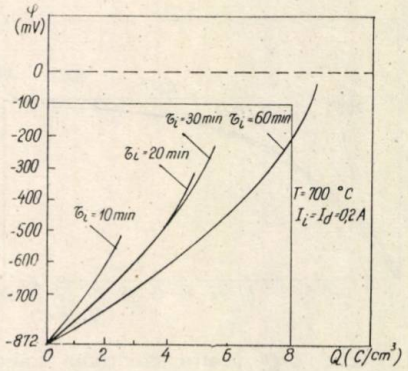


Fig. 8. Curba φ/Q pentru electrodul clor — cărbune activ în sistemul KCl — AgCl, funcție de τ_i, la 700°C, $I_i = I_d = 0{,}2$ A.

La 700°C (fig. 8), alurile curbelor φ/Q sînt cert în favoarea influenței predominante a desorbției termice, care a crescut substanțial, în timp ce cantitatea de gaz adsorbit s-a diminuat și mai mult prin pătrunderea topiturii în pori.

Studiind comparativ influența pe care o are curentul de difuziune asupra curbelor de polarizare catodică, la diverși halogeni și diverse temperaturi (fig. 9, 10, 11), se pot trage următoarele concluzii. În figura 9 se constată că în cazul clorului influența curentului de difuziune asupra curbelor de polarizare catodică

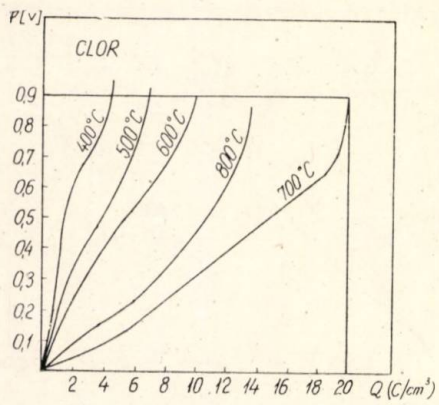


Fig. 9. Curbe φ/Q pentru electrodul clor—cărbune activ în sistemul KCl—AgCl la diverse temperaturi.

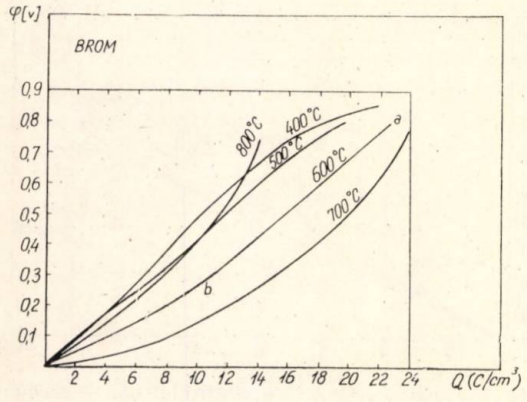


Fig. 10. Curbe φ/Q pentru electrodul brom-cărbune activ în sistemul KBr—AgBr, funcție de temperatura T.

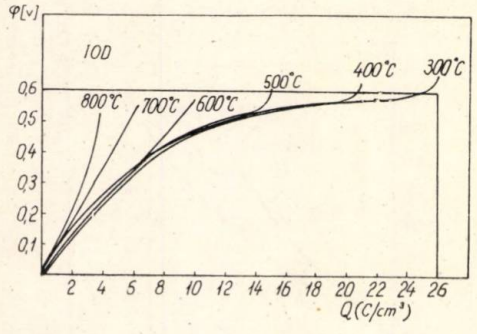
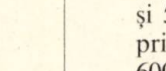


Fig. 11. Curbe φ/Q pentru electrodul iod-cărbune activ în sistemul KI—AgI, funcție de temperatura T.

apare în mod evident numai la temperaturile de 400, 500 și 600°C. Aceasta se manifestă prin schimbarea concavității curbelor respective, după un anumit timp de descărcare. La 700 și 800°C predomină în mod cert pierderile prin desorbție termică. Aspectul curbelor φ/Q la brom este comparabil cu cel de la clor (fig. 9, 10) orin aceea că la temperaturile de 400 și 500°C se vede clar influența curentului de difuziune prin apariția concavităților orientate în jos. La 600°C se pare că curentul de difuziune este egalat de curentul de desorbție termică, ceea ce duce la o importantă zonă liniară (*ab*, fig. 10). La 700°C și în cazul bromului predomină pierderea prin desorbție termică, care se impune ca alură, „concavitate în sus", tipică pentru astfel de situații. La iod (fig. 11), claritatea zonelor de temperaturi în care predomină un efect (curentul de difuziune) sau celălalt (desorbția termică) este foarte pregnantă. Astfel, pentru 300, 400 și 500°C este foarte vizibilă influența curentului de difuziune, care atinge valori comparabile cu însuși curentul de descărcare (I_d = 0,1 A), ceea ce se vede din alura de palier. La 600°C abia dacă se observă o oarecare schimbare de pantă. La 700°C, liniaritatea curbei arată egalitatea celor două efecte, iar la 800°C, se impune efectul pierderilor prin desorbție termică. La iod este posibilă o condensare capilară în porii parțial umpluți, ceea ce face ca porii să fie în prealabil umpluți cu iod în fază condensată. Din aceste motive, influența curentului de difuziune în acest caz este foarte mare, mai ales la temperaturile de 300—500°C. Pentru aceste proprietăți electrodul de iod ar putea fi folosit în baterii secundare în săruri topite, eventual de tipul Li/I, în care iodul ar urma să fie acumulat prin adsorbție pe electrozi din cărbune poros. În comparație cu sistemele electrochimice cu săruri topite, folosite în momentul de față ca pile primare și secundare pe plan mondial [6, 7], care funcționează la 400°C, scăderea temperaturii la 300°C ar prezenta un avantaj substanțial.

Bibliografie

1. PETRESCU, S., STERNBERG, S. și PETRESCU, V. Rev. Roumaine Chim., 1973, **18**, p. 1715.
2. PETRESCU, S., STERNBERG, S., GALASIU I. și PETRESCU, V. Rev. Roumaine Chim., 1976, **21**, p. 517.
3. PETRESCU, S., STERNBERG, S. și PETRESCU, V. Rev. Roumaine Chim. 1976, **21**, p. 813
4. STERNBERG, S. și PETRESCU, V. Rev. Roumaine Chim, 1974, **19**, p. 25.
5. STERNBERG, S. și GALASIU, I. Electrochimica Acta, 1977, **22**, p. 9.
6. CAIRNS ELTON, J., STEUNENBERG, ROBERT H, Progr. High. Phys. Chem 5, 1973, p. 63; Chem. Abstr. **79**, 99685 t.
7. YAO, N. P. Joint Solar Conference, U.S./Canada Solar Energy Societies, Winnipeg, Canada, aug. 1976.



LIVIU ONICIU
ELEONORA RUS
EUGENIA SCHMIDT
VASILE TOPAN

Pilă de combustie metanol/aer

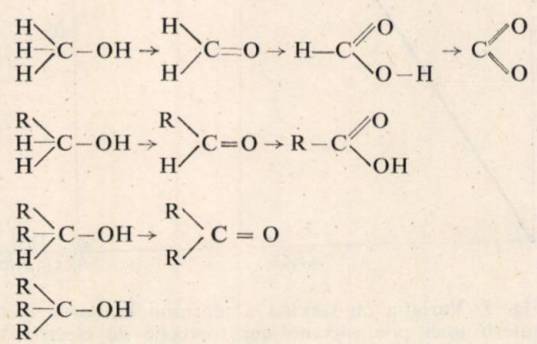
D.C. 621.352.6

A methanol-air fuel cell with nickel sintered anodes activated with Pt—Pd and active coal doped with Ag as cathodes is presented. The stack use bipolar collectors.

După criza mondială de combustibil din toamna anului 1973, prețul metanolului devenind mai mic decît al benzinei, interesul față de acest combustibil pentru conversia electrochimică a energiei a înregistrat un progres simțitor. Potențialul său de oxidare standard, calculat din date termodinamice, sau valorile practice (fig. 1 [1]) situează metanolul pe un loc mijlociu, sub aspectul electroactivității. Este demn de relevat faptul că știința românească cunoaște o prioritate și în acest domeniu, prin lucrările lui Vasilescu-Karpen, autor al unei variante metanol/HNO_3, încă din anul 1934 [2].

Avantajele pilei de combustie metanol/aer constau în prețul de întreținere mic, alimentarea cu un combustibil lichid, ușor de transportat și manipulat, un randament de conversie superior (60—70% în varianta directă) și o tehnologie relativ simplă. Dezavantajele ei principale se leagă de inerția electrochimică a metanolului, care necesită catalizator scump, carbonatarea electrolitului (alcalin), cu o scădere aferentă a performanțelor, și toxicitatea mare a metanolului. În ceea ce privește cel din urmă factor, gravitatea nu depășește riscurile utilizării benzinei, toxică și ea, în motoarele convenționale.

Aspectele electrocatalitice ale oxidării metanolului și a altor alcooli inferiori au fost abordate de mulți autori [3—12], care au scos în evidență faptul că, esențială pentru oxidarea anodică a acestora este natura (primară, secundară sau terțiară) a atomului de carbon pe care se găsește grefată funcția OH; reactivitatea scade de la carbonul primar spre cel terțiar. Metanolul se poate oxida complet (la CO_2), pe cînd un alcool terțiar nu [12]:



Mecanismele de reacție sînt foarte complexe, decelîndu-se mulți intermediari radicalici sau ionici, adsorbiți. Problema nu are soluție generală, din cauza dependenței de condiții și, în special, de substratul catalitic, capabil să modifice radical cinetica și, implicit, etapa determinantă de viteză.

Global, oxidarea are loc în trepte, conform schemei:

$$CH_3OH \xrightarrow{-2e^-} H_2CO \xrightarrow{-2e^-} HCOOH \xrightarrow{-2e^-} CO_2$$

Un kilogram de CH_3OH este echivalent cu 5025 Ah, dacă oxidarea este completă, la CO_2. În aceleași condiții, 1 litru CH_3OH poate livra aproximativ 4000 Ah.

În prezent, activarea moleculei de metanol necesită catalizator scump, pe bază de metale platinice. Datorită perfecționărilor aduse structurii electrozilor (DSK, pe bază de nichel și cărbune), consumul specific a scăzut la numai cîteva mg/cm². Paladiul este mai ieftin decît platina, dar modificația β, care este cea mai eficientă, își pierde activitatea catalitică în

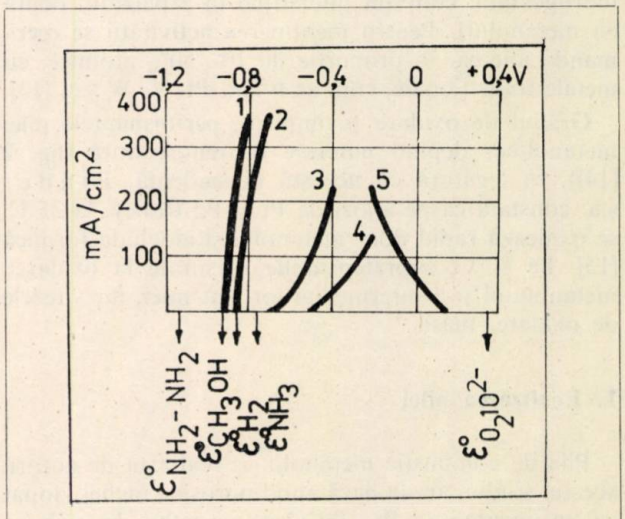


Fig. 1. Potențiale-standard și curbe de polarizare pentru cîțiva combustibili:
1 — N_2H_4 2M/Ni; *2* — H_2/C, Pt; *3* — CH_3OH, 2M/C, Pt; *4* — — NH_3, sat./Pt; *5* — aer/C.

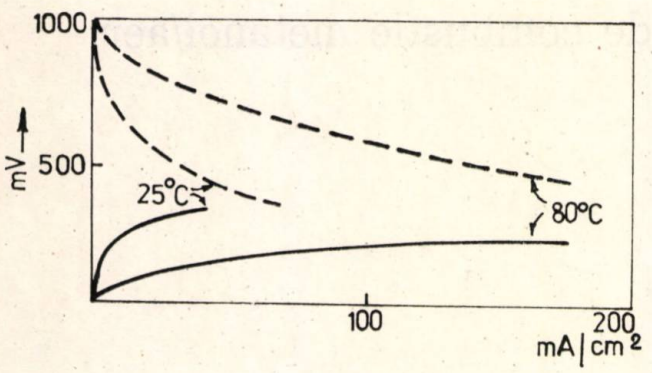


Fig. 2. Caracteristica unei pile metanol/aer:
—— polarizarea electrodului de metanol; – – – tensiunea la bornele pilei.

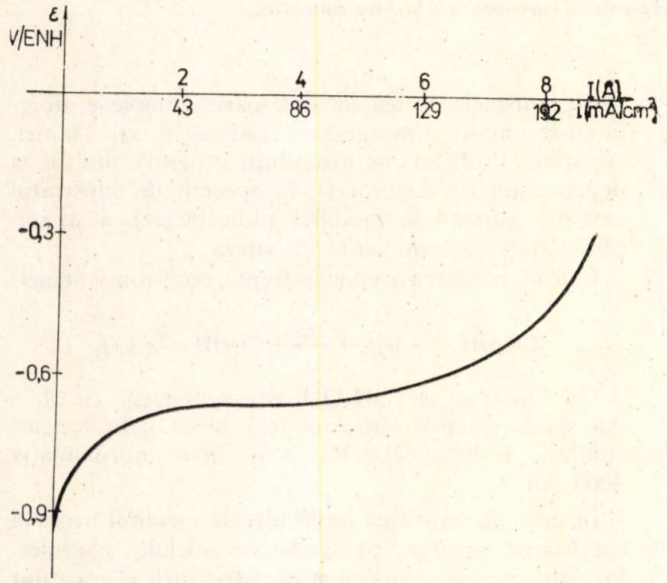


Fig. 3. Curba de polarizare la oxidarea metanolului pe electrodul de nichel sinterizat.

timp. (Se pare că fenomenul s-ar datora oxidării hidrogenului, conținut interstițial în β-paladiu, odată cu metanolul). Pentru menținerea activității se recomandă alierea, în proporție de 10—50% atomice, cu metale tranziționale, cum ar fi Ag, Pt, V, W ș.a. [13].

Gradul de oxidare și, implicit, performanțele pilei metanol/aer depind puternic de temperatură (fig. 2 [14]). În legătură cu această dependență, B i n d e r ș.a. constată că pe anozi de Pt și Pd-Raney, la 25°C, se oxidează rapid doar metanolul și aldehida formică [15]. La 80°C, supratensiunile măsurate la oxidarea metanolului și a intermediarilor sînt mici, iar vitezele de oxidare, mari.

1. Realizarea pilei

Pila de combustie metanol/aer, realizată de autorii acestui studiu, are la bază anod poros de nichel, dopat cu un amestec de Pt+Pd (1:4), și catod de cărbune activ, dopat cu argint.

Într-o primă variantă, electrodul de metanol era confecționat din Ni Raney, amestecat cu teflon și cărbune activ (acesta din urmă adăugat pentru îmbunătățirea proprietăților hidrofile ale electrodului), presat și apoi activat în soluție apoasă de NaOH. Din păcate, proprietățile piroforice ale electrozilor astfel obținuți constituie un dezavantaj destul de serios, iar eliminarea caracterului piroforic se soldează cu dezactivarea electrozilor. Aceste motive i-au determinat pe autori să aleagă ca material de bază pulberea de nichel, obținută prin descompunerea termică a $Ni(NO_3)_2$ și reducerea NiO astfel obținut. Electrozii s-au obținut prin presarea pulberii, sinterizare și apoi activare cu Pt—Pd; performanțele lor rezultă din figura 3.

Electrodul de oxigen a cunoscut, de asemenea, două variante. În cea dintîi, realizată în structură poroasă monostrat, cărbunele activ, care servea ca suport și electrocatalizator, era presat cu teflon (care conferea rezistență mecanică și hidrostatică) și activat cu argint. Deși are performanțe bune [16], electrodul monostrat manifesta fenomenul de „lăcrimare" după 500 ore de funcționare, iar încercarea de a evita acest neajuns prin creșterea presiunii de alimentare a oxigenului se solda cu scăderea performanțelor.

În cea de-a doua variantă, electrodul de oxigen, realizat cu aceleași materiale, are o structură poroasă de dublu strat, nu „lăcrimează" și performanțele lui sînt bune (fig. 4).

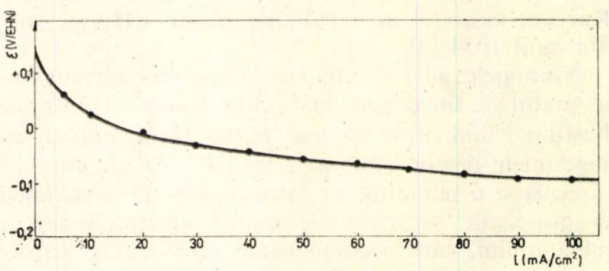


Fig. 4. Curba de polarizare la reducerea oxigenului pe electrodul de cărbune activ—dublu strat.

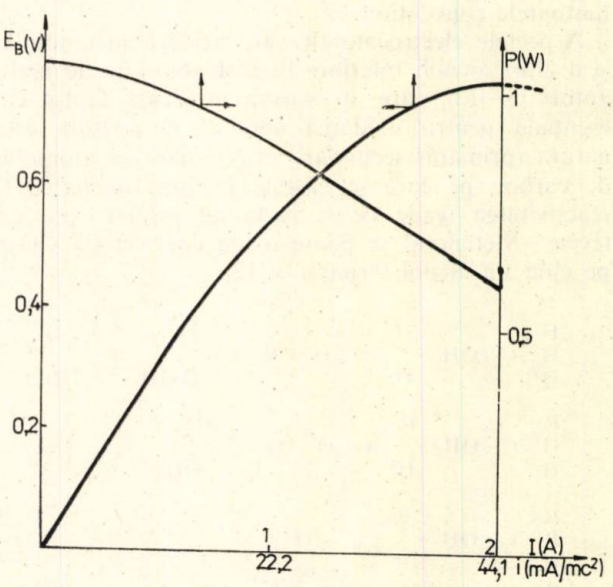


Fig. 5. Variația cu sarcina a tensiunii la borne și a puterii unei pile metanol/aer (pereche de electrozi).

Asamblarea elementelor constitutive ale pilei în baterie se realizează pe baza principiului filtrului-presă, deoarece astfel se atinge o bună compacitate și, deci, o bună densitate masică și volumică de energie. Pentru a se evita neajunsurile legate de utilizarea unor conductoare între elementele pilei, bateria a fost prevăzută cu colectoare bipolare, ondulate, aflate în contact cu anodul pe una din fețe și cu catodul, pe cealaltă față. În spațiile determinate de colector și electrozi se circulă combustibilul, oxigenul și electrolitul (soluție apoasă de KOH).

Performanțele unei perechi de electrozi asociați în pilă sînt reprezentate în figura 5. Valoarea tensiunii la borne, E_B, corespunzătoare puterii maxime de circa 1 W, este de 0,450 V, acceptabil de bună și comparabilă cu date consemnate și de alți autori. Pentru evitarea unei supratensiuni de concentrație prea mare, se recomandă circularea soluției de electrolit și combustibil și corectarea permanentă a concentrațiilor acestora.

2. Concluzii

S-a realizat o pilă de combustie metanol—aer, avînd electrozi confecționați pe bază de pulbere de nichel, dopată cu Pt—Pd, și cărbune activ, dopat cu argint. Elementele bateriei se asamblează pe baza principiului filtrului-presă, utilizînd colectoare de curent bipolare. Performanțele sînt bune.

Bibliografie

1. BLOCH, O. și PRIGENT, M. Entropie, **14**, 1967, p. 52.
2. VASILESCU-KARPEN, N. C.R. Acad, Sci, Paris, **15**, X, 1934, p. 708; Sur l'utilisation de l'énergie d'oxidation de l'alcool dans les piles électriques, XX-e Congrès de l'Electrotechnique, Prague, 1938.
3. MÜLLER, E. și TAKEGAMI, S. Z. Elektrochem., **34**, 1928, p. 704.
4. PAVELA, T. O. Ann. Acad. Sci. Fennicae, Series A II, 1954, p. 59.
5. VIELSTICH, W. Chem. Ing. Tech., **35**, 1963, p. 362.
6. BREITER, M. W. J. Electrochem. Soc., **108**, 1962, p. 42.
7. BINDER, H., KÖHLING, A. și SANDSTEDE G. Adv. Chem. Ser., **47**, 1965, 263.
8. ONICIU, L. și BANDI, A. Studia Univ. Babeș, Bolyai Ser. Chemia, **14**, nr. 2, 1969, p. 47.
9. ONICIU, L., SOO, A., SCHMIDT, E. și LIEBERMANN, L. Studia Univ. Babeș-Bolyai, Ser. Chemia, **14**, nr. 2, 1969, p. 41.
10. SCHMIDT, E., ONICIU, L. și HABERPURSCH, U. Studia Univ. Babeș-Bolyai Ser. Chemia, **19**, 1974, p. 55.
11. RAIȘEVA, S. N., SOKOLOVA, E. I., KAIȘEVA, S. V. și CHRISTOV, M. V. „Mechanism and kinetic of electrooxidation of aliphatic oxygen-containing substances," Electrochemical Power Sources, Extended Abstracts, Drujba-Varna, sept. 1977, p. 175.
12. ONICIU, L. și colab. Conversia electrochimică a energiei, Ed. științifică și enciclopedică, București, 1977, p. 139.
13. BINDER, H., KÖHLING, A., KUHN, W. H. și SANDSTEDE, G. „Hydrogen and methanol fuel cells with air electrodes in alkaline electrolytes," Paper presented at the seminar „From electrocatalysis to fuel cells of Battelle Research Center", December, 1970.
14. SANDSTEDE, G. Dachema-Monographien, **49**, 1964, p. 303.
15. BINDER, H., KÖHLING, A. și SANDSTEDE, G. Adv. Chem. Ser. **47**, 1965, p. 283.
16. ONICIU, L., SUCIU, E. și DOGARU, T. Studia Univ. Babeș-Bolyai, Ser. Chemia, **21**, 1976, p. 39.

brevete

EMULSIE PENTRU MÎINI

BREVET R.S.R. Nr. 63238

Invenția se referă la o emulsie utilizată pentru îngrijirea mîinilor.

Emulsia pentru mîini este constituită din 5—10% cetaceum, 2—8% miristat de izopropil, 2—5% glicerină, 1—4% polietilenglicol 400, 1—3% monopalmitat de sorbitan, 55—84% apă distilată, 0,2% paraoxibenzoat de metil sodat, 0,00001—5% extract hidroalcoolic din planta din specia Helleborus L din familia Ranunculaceae și 0,3% compoziție de parfumare.

Emulsia prezintă avantajul că asigură hrănirea pielii și pătrunderea cu ușurință în piele.

Dosar nr.: 80 842
Data înregistrării: 18.12.1974
Data publicării: 20.02.1978
Int. Cl.[2]: A 61 K 7/01
Titular: Întreprinderea de produse cosmetice „MIRAJ" — București

PROCEDEU DE OBȚINERE A 4,6-DIHIDROXI-5-METOXIPIRIMIDINEI

BREVET R.S.R. Nr. 63267

Invenția se referă la un procedeu de sinteză a 4,6-dihidroxi-5-metoximalondiaminei cu formaldehida, produs care se folosește ca intermediar în sinteza medicamentelor cu acțiune antimicrobiană.

Procedeul conform invenției efectuează condensarea metoximalondiaminei cu formamidă în prezența sodiului metalic în mediu de metanol absolut timp de 1—4 ore, urmată de trecerea disării sodice a 4,6-dihidroxi —5-metoxi-pirimidinei în hidrat, filtrare și apoi uscare la temperatura de 50—100°C.

Invenția prezintă avantaje prin aceea că realizează randamente ridicate și un produs de puritate avansată care poate fi utilizat direct la sinteze ulterioare.

Dosar nr.: 77225
Data înregistrării: 9.01.1974
Data publicării: 20.02.1978
Int. Cl.[2]: C 07 D 239/36
Titular: Întreprinderea de medicamente, București.

* * *

LAURENȚIU FILIPESCU
MIHAELA CEAUȘESCU
ALIN BĂRBULESCU

Echilibrul solid—lichid în sistemul cuaternar KNO_2—KNO_3—H_2O—CH_3OH

D.C. 541.123.4

The study of the isotherm of the quaternary system $KNO_2-KNO_3-H_2O-CH_3OH$ at a temperature of 25°C, conducted by the isotonic section method, emphasized the formation of a single liquid phase of variable composition and of two solid phases, namely the potassium nitrite and nitrate in metastable crystalline forms. The very low solubility of potassium nitrate in alcoholic solutions of potassium nitrite allows to separate and purify the two salts in aqueous solutions by the salting out method.

Salifierea selectivă cu solvenți organici are aplicații industriale din ce în ce mai largi, mai ales în domeniul separării sărurilor minerale din amestecuri brute naturale [1—4] și din amestecurile complexe de săruri rezultate în urma prelucrării materiilor prime naturale sau sintetice [5—7]. Procedeul s-a dovedit util în procesele de cristalizare din soluții a substanțelor care se aglomerează sau încrustează suprafețele de transfer în cursul operației de evaporare—cristalizare [8—12] și a substanțelor termolabile [13]. În procesele de separare a amestecurilor complexe de săruri minerale, salifierea cu solvenți organici face posibilă mărirea randamentului de cristalizare sau ridicarea purității produselor finite, fie prin modificarea coeficienților de variație a solubilității componenților în funcție de concentrația solventului, fie prin inversarea raportului dintre solubilitățile componenților în solventul mixt [1,13—15].

În această lucrare este abordat studiul echilibrului solid—lichid în sistemul cuaternar KNO_2—KNO_3—H_2O—CH_3OH, în vederea testării posibilităților de separare a componenților din amestecurile rezultate la absorbția oxizilor de azot în soluții de carbonat sau de hidroxid de potasiu, proces în care se obțin soluții apoase ale celor două săruri. Separarea eficientă a azotitului de potasiu de azotatul de potasiu din soluții apoase ar putea simplifica considerabil procesul de absorbție a oxizilor de azot și ar permite înlocuirea procedeelor de obținere a azotitului de potasiu pur prin reacții de precipitare [16] sau de schimb ionic [17].

1. Sistemul $KNO_2-KNO_3-H_2O$

Bureau [18] a studiat echilibrul solid—lichid în sistemul KNO_2—KNO_3—H_2O în intervalul 0—98,5°C, punînd în evidență natura fazelor solide și domeniile lor de stabilitate. Așa cum apare în figura 1, la 0 și 25°C, curbele de saturație cu KNO_3 (a^0e^0 și $a^{25}e^{25}$), prezintă inflexiunile d^0 și d^{25} corespunzătoare existenței fazei solide (KNO_3) în două forme cristaline: α-ortorombică și β-romboedrică. Curbele e^0b^0 și $e^{25}b^{25}$ sînt prezentate de autor ca liniile lichidus ale unui cîmp de soluții solide nedefinite suficient. Mai mult, la o temperatură de peste 50°C, autorul sugerează, pe baza unor noi inflexiuni pe curbele de echilibru eb, formarea a două tipuri de soluții solide cu conținut ridicat și, respectiv, cu conținut redus de azotit de potasiu.

Datele publicate de Bureau nu au fost confirmate de studiile ulterioare [19—22] efectuate asupra sistemului în același interval de temperatură. Deși compoziția soluțiilor în tot intervalul de concentrații și alura curbelor de solubilitate nu diferă esențial de valorile prezentate de Bureau, fazele solide identificate au fost întotdeauna sărurile simple, azotit și azotat de potasiu.

Literatura oferă date contradictorii nu numai asupra sistemului ternar KNO_2—KNO_3—H_2O, ci și asupra sistemului binar KNO_2—H_2O. Astfel, existența hidratului $KNO_2 \cdot 0{,}5H_2O$ și a transformării de fază la 47°C, evidențiate de Bureau, sînt confirmate de Babenko și Kaganski [23], dar infirmate de Protenko și Savenko [24].

Formarea soluțiilor solide într-un sistem ternar prezintă o importanță deosebită în alegerea metodelor de separare a componenților prin procedeele clasice de cristalizare izohidră sau evaporativă [1, 13]. Totuși, în cazul sistemului KNO_2—KNO_3—H_2O, indiferent dacă se formează sau nu soluții solide, aplicarea procedeelor cunoscute de separare nu este realizabilă, datorită solubilității ridicate a azotitului de potasiu în apă și în soluții de azotat de potasiu și a coeficientului mic de variație a acestei solubilități cu temperatura. Figura 1 confirmă diferența netă a configurației diagramei de echilibru în raport cu sistemul $NaNO_2$—$NaNO_3$—H_2O, unde separarea celor două săruri nu pune probleme deosebite [25].

2. Sistemul $KNO_2-KNO_3-H_2O-CH_3OH$

Sistemul format din KNO_2, KNO_3, H_2O și CH_3OH este un sistem cuaternar. Conform metodelor uzuale de reprezentare [26], izoterma sistemului este o figură spațială de tipul prezentat în figura 2. Modelul spațial al izotermei este greoi și nu oferă o imagine grafică clară a cîmpurilor de cristalizare ale componenților

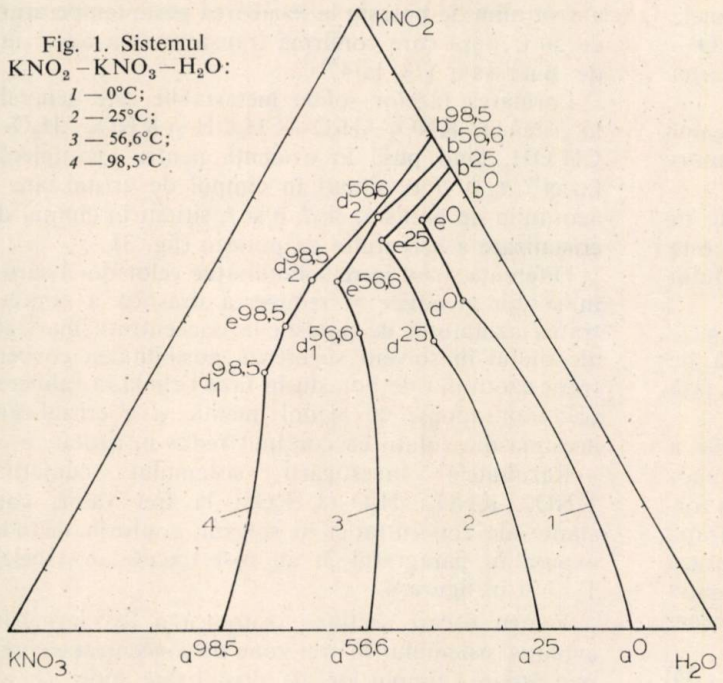


Fig. 1. Sistemul $KNO_2-KNO_3-H_2O$:
1 — 0°C;
2 — 25°C;
3 — 56,6°C;
4 — 98,5°C.

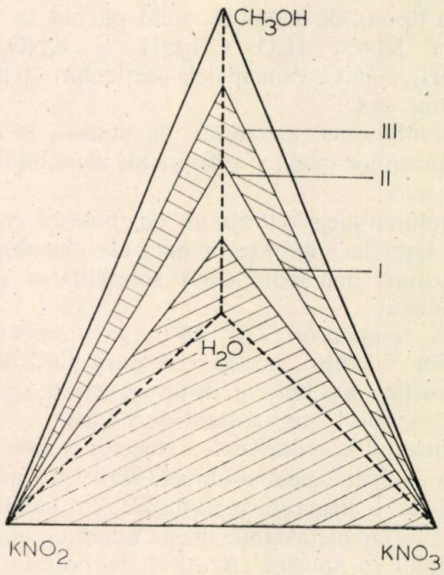


Fig. 2. Izoterma spațială a sistemului cuaternar $KNO_2-KNO_3-H_2O-CH_3OH$:
I — secțiune izotonică la 25% CH_3OH; *II* — secțiune izotonică la 50% CH_3OH; *III* — secțiune izotonică la 75% CH_3OH.

Simplificarea reprezentării izotermei poate fi realizată prin secționarea izotonică a figurii spațiale cu planuri în care raportul apă/solvent rămîne constant. Secțiunile izotonice I,II și III definesc planuri de reprezentare a amestecurilor cuaternare reduse la compoziții ternare prin fixarea concentrației alcoolului în solvent la valorile 25, 50 și 75%. Proiecția ortogonală a acestor planuri pe baza KNO_3—KNO_2—H_2O aduce dimensiunile fiecărei secțiuni la aceeași scară de reprezentare și permite simplificarea calculelor grafice la trecerea de la o secțiune la alta. În plus, suprapunerea proiecțiilor oferă o imagine concludentă a evoluției sistemului la mărirea sau micșorarea conținutului de alcool în solvent. Analiza sistemului cuaternar prin proiecții ale secțiunilor izotonice ale izotermei simplifică în același timp și modul de abordare a studiului experimental.

Același tip de reprezentare se obține dacă se alege tetraedrul ca model spațial al izotermei și secțiunile izotonice se proiectează conic pe baza figurii.

3. Partea experimentală

Studiul experimental a fost efectuat prin metoda analitică particularizată pentru investigarea sistemului ternar [27, 28].

În faza lichidă, concentrația azotitului de potasiu a fost determinată prin metoda iodometrică indirectă. Pentru a se evita erorile datorate prezenței alcoolului metilic, probele au fost supuse evaporării pînă la eliminarea completă a acestuia [29]. Concentrația solventului sau suma concentrațiilor celor două săruri au fost determinate prin cîntărirea probelor înainte și după evaporarea completă a solventului [11, 12, 18]. Pentru determinarea compoziției fazei solide, rezultatele obținute prin metoda „reziduului umed" în varianta clasică [26] și simplificată [30] au fost coroborate cu rezultatele obținute prin metoda „complexului fazic inițial" [31].

Analiza difractometrică a fazelor solide a fost utilizată pentru verificarea datelor privind compoziția și structura fazelor solide în domeniile de concentrație în care erorile experimentale sînt mai mari decît precizia metodelor de analiză.

4. Rezultate experimentale

Abordarea studiului sistemului cuaternar a avut ca punct de plecare o serie de observații privind solubilitatea azotitului și azotatului de potasiu în solvenți

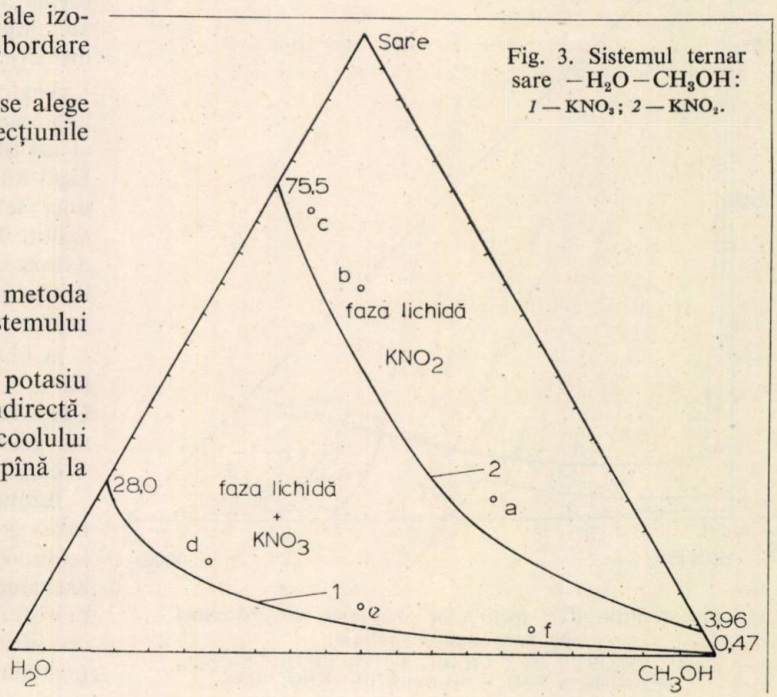


Fig. 3. Sistemul ternar sare $-H_2O-CH_3OH$:
1 — KNO_3; *2* — KNO_2.

micşti apă—alcool. Figura 3 oferă o imagine sugestivă asupra tipului de echilibru solid—lichid în sistemele ternare KNO_2—H_2O—CH_3OH şi KNO_3—H_2O—CH_3OH, la 25°C. Principalele particularităţi ale acestei diagrame sînt:

— solubilitatea azotatului de potasiu în domeniul concentraţiilor medii şi ridicate ale alcoolului ia valori foarte mici;

— solubilitatea azotitului de potasiu variază în limite largi la concentraţii mici ale alcoolului şi este întotdeauna mai mare decît solubilitatea azotatului de potasiu;

— la temperatura de 25°C, în domeniul amestecurilor bifazice, există o singură fază lichidă de compoziţie variabilă în echilibru cu o singur fază solidă, azotitul sau azotatul de potasiu.

Analiza difractometrică a fazelor solide umede a pus în evidenţă, pentru ambele săruri, formarea unor cristale cu o structură metastabilă. Probabilitatea formării fazelor metastabile creşte odată cu concentraţia alcoolului în solvent. Azotitul de potasiu formează faze solide metastabile şi atunci cînd este precipitat din soluţii foarte concentrate, situate în zona concentraţiilor mici ale alcoolului.

Atît azotatul, cît şi azotitul de potasiu [32—34] formează mai multe modificaţii polimorfe cu puncte de transformare insuficient precizate. Diferenţele apărute în structura fazelor solide precipitate, evidenţiate prin analiza difractometrică, pot fi atribuite modificării punctelor de transformare a fazelor solide în prezenţa alcoolului metilic şi, mai ales, schimbării cineticii proceselor de nucleaţie şi de creştere a cristalelor în solvenţi micşti.

Uscarea şi încălzirea fazelor solide precipitate din soluţii alcoolice modifică structura lor cristalină şi au drept consecinţă formarea fazelor solide stabile.

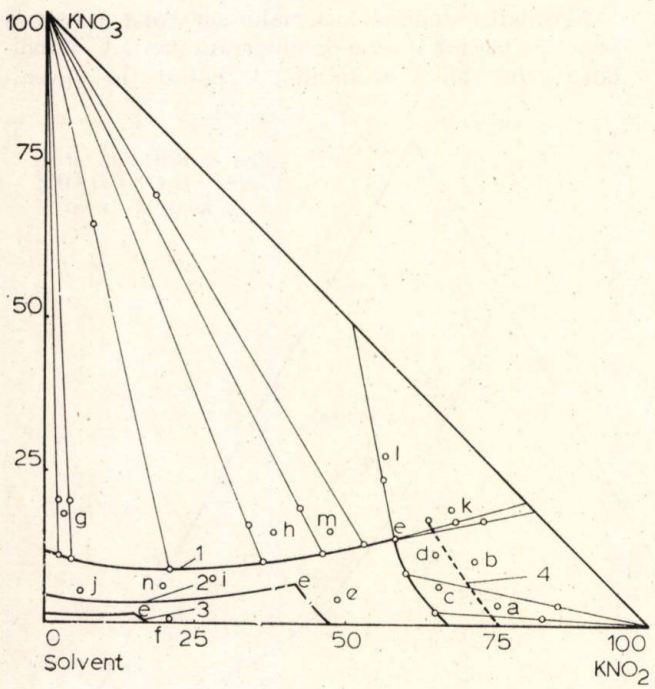


Fig. 4. Proiecţiile secţiunilor izotonice ale izotermei pe baza figurii spaţiale:
1—25% CH_3OH; *2*—50% CH_3OH; *3*—75% CH_3OH; *4* — curba de saturaţie cu KNO_2 în sistemul KNO_2—KNO_3—H_2O.

Modificări semnificative au loc în structura cristalină a azotitului de potasiu la încălzirea peste temperatura de 50°C, fapt care confirmă transformarea observată de Bureau [18] la 47°C.

Formarea fazelor solide metastabile este generală în sistemele KNO_3—H_2O—CH_3OH şi KNO_2—H_2O—CH_3OH, fiind pusă în evidenţă pentru „complecşii fazici" *a*, *b* şi *c*, situaţi în cîmpul de cristalizare a azotitului de potasiu, şi *d*, *e* şi *f*, situaţi în cîmpul de cristalizare a azotatului de potasiu (fig. 3).

Diferenţa mare între solubilităţile celor două săruri în soluţii alcoolice şi reducerea drastică a concentraţiei azotatului de potasiu la concentraţii mari ale alcoolului în solvent sugerează posibilitatea concentrării azotitului de potasiu în faza lichidă la salifierea soluţiilor apoase cu alcool metilic şi a cristalizării acestuia din soluţii cu conţinut redus în azotat.

Rezultatele investigării sistemului cuaternar KNO_2—KNO_3—H_2O—CH_3OH la trei valori constante ale concentraţiei în solvent, conform metodei expuse în paragraful 3, au fost trecute în tabelele 1—3 şi în figura 4.

Pentru fiecare secţiune izotonică a fost urmărită evoluţia sistemului în trei zone de concentraţie corespunzătoare cîmpurilor de cristalizare ipotetice ale azotitului, azotatului şi, respectiv, ale amestecurilor celor două faze solide.

În figura 4 sînt reprezentaţi numai „complecşii fazici" situaţi în planul secţiunii izotonice la 25% alcool în solvent. Direcţia conodelor trasate în toate cîmpurile de cristalizare indică drept faze solide ale sistemului sărurile KNO_2 şi KNO_3, indiferent dacă rezultatele analizei fazelor în echilibru au fost corelate prin metoda „complexului fazic iniţial" sau a „reziduului umed". Aceleaşi faze solide în echilibru cu soluţia au fost extrapolate şi în celelalte secţiuni izotonice ale sistemului. Totuşi, precizia mică atît a metodelor de analiză, cît şi a metodei de extrapolare a compoziţiei fazei solide, mai ales în zona concentraţiilor mari ale azotitului de potasiu, şi forma mai puţin obişnuită a curbelor de echilibru au impus necesitatea confirmării rezultatelor prin difracţie de raze X.

Analiza fazelor solide cristalizate la prepararea „complecşilor fazici" *a* şi *b* situaţi în cîmpul ipotetic al azotitului de potasiu în sistemul KNO_2—KNO_3—H_2O au infirmat ipoteza lui Bureau asupra formării unei serii de cristale mixte cu conţinut ridicat în azotit. Fluctuaţiile în structura fazelor solide se pot datora cineticii şi mecanismului procesului de cristalizare în prezenţa solventului şi a azotatului de postasiu.

„Complecşii fazici" *c* şi *d* în secţiunea izotonică *1* (25% CH_3OH), *e* în secţiunea izotonică *2* (50% CH_3OH) şi *f* secţiunea izotonică *3* (75% CH_3OH) au generat aceeaşi fază solidă KNO_2 metastabilă, a cărei structură se modifică la uscare şi încălzire.

Azotatul de potasiu precipitat din complecşii fazici *g* şi *h* în secţiunea izotonică *1*, *i* în secţiunea izotonică *2* şi *j* în secţiunea izotonică *3* prezintă, de asemenea, forme metastabile identice cu cele obţinute în sisteme fără azotit de potasiu. Imaginile spectrelor de difracţie ale formelor cristaline metastabile nu fac posibilă diferenţierea între formele α şi β pusă în

Tabelul 1

SISTEMUL KNO_2—KNO_3—H_2O—CH_3OH, SECȚIUNE IZOTONICĂ LA *25%* CH_3OH

Nr. probei	Compoziția fazei lichide, %		Densitatea, g/cm_3	Compoziția reziduului umed sau a complexului inițial, %		Faza solidă
	KNO_2	KNO_3		KNO_2	KNO_3	
1	11,66	0	1,025	—	—	KNO_3
2	11,51	1,50	1,032	—	—	KNO_3
3 * *	11,05	2,35	1,037	2,00	20,00	KNO_3
4 * *	10,25	4,66	1,045	4,00	20,00	KNO_3
5	9,91	6,35	1,056	—	—	KNO_3
6	9,27	13,92	1,102	—	—	KNO_3
7 *	9,14	21,19	1,155	7,92	65,20	KNO_3
8	9,22	27,10	1,199	—	—	KNO_3
9	9,54	30,45	1,233	—	—	KNO_3
10 * *	10,10	36,11	1,291	34,10	16,00	KNO_3
11	10,84	41,18	1,339	—	—	KNO_3
12 * *	11,94	45,60	1,399	42,80	19,00	KNO_3
13 *	13,24	53,30	1,495	18,20	69,85	KNO_3
14(e) * *	13,83	57,85	1,555	56,10	23,94	$KNO_2 + KNO_3$
				72,61	17,18	$KNO_2 + KNO_3$
				68,08	16,92	$KNO_2 + KNO_3$
15 *	8,62	64,45	1,520	85,10	3,25	KNO_2
16 *	2,10	65,00	1,499	82,25	1,24	KNO_2
17	0	66,61	1,487	—	—	KNO_2

* Reziduu umed
** Complex inițial

Tabelul 2

SISTEMUL KNO_2—KNO_3—H_2O—CH_3OH, SECȚIUNE IZOTONICĂ LA *50%* CH_3OH

Nr. probei	Compoziția faze lichide, %		Densitatea, g/cm^3	Compoziția rezidului umed, %		Faza solidă
	KNO_2	KNO_3		KNO_3	KNO_3	
1	4,72	0	0,937	—	—	KNO_3
2	4,31	1,46	0,942	—	—	KNO_3
3	4,02	2,71	0,947	—	—	KNO_3
4	3,86	4,60	0,957	—	—	KNO_3
5	3,44	7,12	0,971	2,50	70,77	KNO_3
6	3,22	15,35	1,024	—	—	KNO_3
7	4,32	25,55	1,100	10,70	60,10	KNO_3
8	5,51	36,80	1,190	—	—	KNO_3
9(e)	6,70	42,05	1,262	49,66	24,64	$KNO_2 + KNO_3$
				56,65	12,85	$KNO_2 + KNO_3$
10	3,52	44,02	1,205	80,05	1,49	KNO_2
11	0	46,98	1,192			KNO_2

Tabelul 3

SISTEMUL KNO_2—KNO_3—H_2O—CH_3OH, SECȚIUNE IZOTONICĂ LA *75%* CH_3OH

Nr. probei	Compoziția fazei lichide, %		Densitatea, g/cm^3	Compoziția reziduului umed, %		Faza solidă
	KNO_2	KNO_3		KNO_2	KNO_3	
1	1,45	0	0,865	—	—	KNO_3
2	1,30	3,75	0,880	—	—	KNO_3
3	1,23	6,75	0,897	—	—	KNO_3
4	1,35	12,57	0,932	4,55	65,62	KNO_3
5(e)	1,41	14,81	0,948	54,80	10,12	$KNO_2 + KNO_3$
				39,40	30,76	$KNO_2 + KNO_3$
6	0	17,26	0,955			KNO_2

evidență de Bureau la concentrații mici și, respectiv, mari în azotit de potasiu.

Fazele solide precipitate din „complcșii fazici" *k* și *l* în secțiunea izotonică *1*, *m* în secțiunea izotonică *2* și *n* în secțiunea izotonică 3 au fost amestecuri de azotit și azotat în proporții determinate de conodele corespunzătoare. Ca și în cîmpurile amestecurilor bifazice, fluctuațiile în structura cristalină a fazelor solide au un caracter aleatoriu, depinzînd de cinetica formării fazei solide, concentrația componenților și a alcoolului în faza lichidă și tendința pronunțată a fiecărui component de a-l îngloba pe celălalt ca impuritate în rețeaua sa cristalină. Acest din urmă aspect al problemei este justificat de faptul că apropierea parametrilor rețelei cristaline a celor două săruri determină formarea unei serii continue de soluții solide la cristalizarea lor din topituri.

Concluzii

1. A fost elaborată diagrama echilibrului de faze în sistemul KNO_2—KNO_3—H_2O—CH_3OH la temperatura de 25°C, folosind metoda secțiunilor izotonice. Au fost evidențiate cîmpurile de cristalizare ale diagramei și natura fazelor solide în echilibru cu faza lichidă.

2. Studiul a arătat că la 25°C, atît în sistemele ternare adiacente de tipul sare — apă — alcool, cît și în sistemul cuaternar, se formează o fază lichidă unică, de compoziție variabilă, iar fazele solide sînt azotitul și azotatul de potasiu, în forme metastabile de cristalizare.

3. Natura fazelor cristaline, determinată prin metodele de extrapolare a compoziției folosite în acest studiu, a fost în concordanță cu datele analizei difractometrice.

4. Rezultatele studiului fundamentează posibilitatea separării azotitului de potasiu de azotatul de potasiu din soluții apoase prin metoda salifierii și a purificării avansate a azotitului separat.

Bibliografie

1. MATUȘEVICI, L. N., „Cristalizarea din soluții în industria anorganică" Ed. tehnică, București, 1971, p. 143.
2. EMONS, H. și SCHANECK, E. Rev. Chim. Miner., 11, 1974, p. 428.
3. EMONS, H. Z. Anorg. Allg. Chem., **413**, nr. 1, 1975, p. 85.
4. HOPPE, K. Chim. Ind. (Italia), **48**, 1966, p. 1241.
5. EMONS, H., ROESER, H. și ROSHCKE, E., Z. Anorg. Allg. Chem., 375, nr. 3. 1970, p. 281.
6. EMONS, H., WISS. Z. Tech. Hochsch. „Carl Schorlemmer" lenna-Merseburg, 17, 1975, p. 553.
7. SCHERZBERG, H., DOERING, G. și ULRICH, W. Freiberg Forschungsh., 426 1967, p. 131.
8. EMONS, H., GRUNER, H. și WINKLER, F. Z. Chem. **10**, 1970, p. 444.
9. HOPPE, H. și WINKLER, F. Z. Chem. **13**, 1973, p. 304.
10. MILLS, A. L. și SMITH, F. A. J. Chem. Eng. Data **2**, 1957, p. 30.
11. VENER, R. și THOMPSON, A. R., Ind. Eng. Chem. **42**, 1950, p. 464
12. THOMPSON, A. R. și VENER, R. E. Ind. Eng. Chem. **40**, 1948, p. 478.
13. MULLIN, J. W. „Cristallisation", CRC. Press, Cleveland, 1972, p. 263
14. KORENMAN, I. I. J. Fiz. Him. **45**, 1971, p. 588.
15. KORENMAN, I. I. J. Fiz. Him. **47**, 1973, p. 246.
16. BUREAU, G. Ann. Chim. **8**, 1937, p. 51.
17. RAY, J. D. J. Inorg. Nucl. Chem. **15**, 1960, p. 290.
18. BUREAU, G. Ann. Chim. **8**, 1937, p. 123.
19. BOGDANOVSKAIA, K. L. Ucen. Zap. Permsk. Gos. Inst. **13**, nr. 3, 1959, p. 67; C.A. **57**, 2916 d.
20. KAGANSKI, I. M. și BABENKO, A. M. Issled. Obl. Neorg. Tehnolog., Nauka, Leiningrad, 1972, p. 170 (editor Pozin, M. E.).
21. PROTENKO, P. I. Spravocinik rastvorimosti nitritnîh i nitratnîh solevîh sistem, Himiia, Leningrad, 1971.
22. SENKIN, I. S., RUCIKOVA, S. A. și GOROJANKIN, E. V. J. Neorg. Him. 20, 1975, p. 1717.
23. BABENKO, A. M. și KAGANSKI, I. M. J. Prikl. Him., **44**, 1971, p. 1941.
24. PROTENKO, P. I. și SAVENKOV, I. N. J. Prikl. Him., **45**, 1972, p. 1348
25. POZIN, M. E. Tehnologia sărurilor și îngrășămintelor minerale, Ed. tehnică, București, 1959, p. 217.
26. FINDLAY, A. The Phase Rule, Dover Publications, Inc. New York, 1951
27. ZIMMERMAN, H., Chem. Rev., **51**, 1952, p. 25.
28. FILIPESCU, L. și PINCOVSCHI, E. Bul. Inst. politehnic, București, Ser. Chimie 15, nr. 1, 1978 p. 45.
29. LITEANU, C. Chimie analitică cantitativă, Volumetria. Ed. didactică și pedagogică, București, 1969.
30. FILIPESCU, L. și FILIPESCU, M. Rev. Chimie (București), **28**, 1977, p. 538.
31. HILL, A. E. și RICCI, J. E. J. Am. Chem. Soc., **53**, 1931, p. 4305.
32. SOLBAKK, J. K. și STROMME, K. O. Acta Chem. Scand. **23**, 1969, p. 300.
33. STROMME, K. O. Acta Chem. Scand., **24**, 1970, p. 1475.
34. STROMME, K. O. Z. Anorg. Allg. Chem., **403**, nr. 2, 1974, p. 176.

* * *

brevet

PROCEDEU DE DEMERCURIZARE A APELOR REZIDUALE
BREVET R.S.R. Nr. 63241

Invenția se referă la un procedeu de demercurizare a apelor reziduale rezultate de la fabricarea electrolitică a clorului și hidroxidului de sodiu.

Apele reziduale impurificate cu mercur rezultate de la fabricarea clorului și hidroxidului de sodiu prin electroliză cu catod de mercur avînd *p*H alcalin, după trecerea printr-un separator de picături de mercur metalic se introduc într-un bazin cu agitare lentă de aproximativ 40 rotații pe minut. În bazin se introduce tiosulfat de sodiu pînă la obținerea unui mediu reducător de 200—300 mg/l consum de oxigen. În acest fel are loc reducerea mercurului la hidroxid mercuros precipitat. În continuare, totul se amestecă cu șlam rezidual de la fabricarea sodei, la un *p*H de 11, în compoziția căruia intră 12% $CaCl_2$, 1% $Ca(OH)_2$, 5% $CaCO_3$. În urma reacției care are loc, precipitatul format se adsoarbe pe suspensiile de carbonat de calciu existente în șlam.

Procedeul, conform invenției prezintă avantajul că permite o epurare avansată în condiții simple și ușor de realizat.

Dosar nr.: 81094 Int. Cl.[2]: C 02 B 1/18
Data înregistrării: 13.01.1975 Titular: Centrala industrială
Data publicării: 28.02.1978 de produse anorganice — Rîmnicu-Vîlcea.

CRISTINA MANDRAVEL
MARIA BREZEANU
MELANIA GUȚUL

Combinații complexe heteropolinucleare ale cobaltului și zincului conținînd hidrazina ca ligand. I

D.C. 546.73-386:546.47-386

The paper deals with the new complex heteropolynuclear combinations of cobalt and zinc with hydrazine, characterized by chemical elemental analysis and infrared spectroscopy.

În această lucrare sînt prezentate rezultatele obținute în sinteza și caracterizarea — prin analiză chimică elementară și spectre în IR — a unor combinații complexe heteropolinucleare ale cobaltului și zincului conținînd hidrazina ca ligand.

Partea experimentală

1. *Sinteza combinațiilor complexe.* $Co_nZn \cdot (N_2H_4)_{2(n+1)}Cl_{2(n+1)}$ și $CoZn_n(N_2H_4)_{2(n+1)}Cl_{2(n+1)}$, unde $n = 1, 2, 3, 4$.

La soluțiile obținute prin dizolvarea a 11,70, 8,77, 5,84, 2,92 1,46, 0,974 g și 0,73 g $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ în minimum de apă distilată, s-au adăugat soluțiile obținute prin dizolvarea a 1 g ZnO în minimum de soluție acid clorhidric 1:1. Soluțiile de hidrazină de concentrație 40% se adaugă la rece, sub agitare continuă, pînă la $pH = 10$.

Din soluție se separă o substanță de culoare roz, care se filtrează imediat și se spală cu apă, alcool etilic, eter etilic. În tabelul 1 sînt prezentate rezultatele analizei elementare a combinațiilor complexe obținute.

Zincul a fost determinat gravimetric ca oxinat [7a]. După separarea zincului, cobaltul a fost determinat sub formă de $[Copy_4](SCN)_2$ [7b]. Determinarea hidrazinei s-a efectuat prin titrare cu o soluție 0,02 M de iodat de potasiu [8], iar a clorului gravimetric [7c], sub formă de clorură de argint.

2. Spectrele în IR au fost înregistrate cu un spectrofotometru Zeiss UR 20 în domeniul 400—3 600 cm^{-1}, folosind pastilări cu bromură de potasiu. S-a folosit prisma de KBr (400—700 cm^{-1}), de NaCl (700—1 800 cm^{-1}) și de LiF (1 800—3 600 cm^{-1}). Numerele de undă raportate au o precizie de $\pm$ 5 cm^{-1}.

Tabelul 1

REZULTATELE ANALIZELOR ELEMENTARE

Nr. crt.	Combinația complexă	M	Co, %		Zn, %		N_2H_4, %		Cl, %	
			calculat	găsit	calculat	găsit	calculat	găsit	calculat	găsit
1	$Co_4ZnL_{10}Cl_{10}$	975,64	24,17	24,03	6,70	6,56	32,80	32,72	36,34	36,28
2	$Co_3ZnL_8Cl_8$	781,80	22,64	22,59	8,36	8,32	32,75	32,70	36,28	36,30
3	$Co_2ZnL_6Cl_6$	587,96	20,04	19,95	11,12	11,16	32,66	32,56	36,17	36,12
4	$CoZnL_4Cl_4$	394,12	14,96	14,82	16,59	16,52	32,48	32,44	35,98	35,99
5	$CoZn_2L_6Cl_6$	594,40	9,91	9,88	22,00	22,09	32,30	32,26	35,78	35,65
6	$CoZn_3L_8Cl_8$	794,68	7,41	7,35	24,68	24,65	32,22	32,16	35,69	35,50
7	$CoZn_4L_{10}Cl_{10}$	994,96	5,92	5,88	26,28	26,22	32,16	32,18	35,63	35,48

* L = hidrazina

Tabelul 2

MAXIMELE BENZILOR DE ABSORBȚIE DIN SPECTRUL ÎN IR* AL COMBINAȚIILOR COMPLEXE

$NiZnL_4Cl_4$	$NiZn_4L_{10}Cl_{10}$	$Co_4ZnL_{10}Cl_{10}$	$CoZnL_4Cl_4$	$CoZn_4L_{10}C_{10}$	Atribuiri
I	II	III	IV	V	VI
3292 *i*	3292 *i*	3300 *i*	3295 *i*	3280 *i*	ν (N-H)
3235 *m*	3235 *m*	3241 *m*	3233 *m*	3228 *m*	ν (N-H)
3155 *s*	3155 *s*	3160 *s*	3145 *s*	3135 *s*	ν (N-H)
1610 *i*	1610 *i*	1614 *i*	1618 *i*	1612 *i*	δ HNH
1577 *i*	1575 *i*	1575 *i*	1581 *i*	1576 *i*	δ HNH
1345 *s*	1345 *s*	1346 *s*	1350 *s*	1346 *s*	δ HNH w
1315 *s*	1315 *s*	1310 *s*	1318 *s*	1311 *s*	δ HNH w
1180 *i*	1180 *i*	1174(+u 1180)*i*	1178(+u 1200)*i*	1171(+u 1190)*i*	δ HNH *t*
980 *m*	980 *m*	980 *m*	980 *m*	973 *m*	ν (N-N)
627 *m*	627 *m*	627 *m*	626 *m*	625 *m*	γ (NH_2)*r*asim.
585 *i*	585 *i*	576 *i*	582 *i*	580 *i*	γ (NH_2)*r*asim.
402 *m*	402 *m*	—	—	409 *m*	ν (M-N)

* poziția maximelor, cm^{-1};
** *L* = hidrazina: *i* = intensitate mare, A > 75%; *m* = intensitate medie, 50% < A < 70%; *s* = intensitate slabă, A < 40%; *u* = umăr: ν — vibrație de valență: δ — vibrație de deformare cu oscilația momentului electric paralelă cu planul moleculei; γ — vibrație de deformare cu oscilația momentului electric perpendiculară pe planul moleculei; *w* — (wag = legănare) indică tipul de vibrație de deformare; *t* — (twist = răsucire) indică tipul de vibrație de deformare; *r* — (rock = balansare) indică tipul de vibrație de deformare

Rezultate și discuții

Combinațiile complexe de tip $Co_nZn_n(N_2H_4)_{2(n+m)}Cl_{2(n+m)}$, unde fie $n = 1$ și $m = 1, 2, 3, 4$, fie $m = I$ și $n = 1, 2, 3, 4$, au fost obținute prin tratarea unor soluții apoase de clorură de cobalt și clorură de zinc, în care componentele au fost luate în rapoartele dorite, cu o soluție apoasă de hidrazină 40%, sub agitare continuă pînă la $pH \cong 10$. În aceste condiții se separă substanțe de culoare roz.

Combinațiile complexe obținute sînt greu solubile în solvenți organici obișnuiți, ca: alcool etilic, cloroform, dimetilformamidă și solubile în hidrazină concentrată cu majoritatea combinațiilor complexe homo- sau heteropolinucleare care conțin hidrazina ca ligand bidentat în punte.

Combinațiile de forma $Co_nZn_m(N_2H_4)_{2(n+m)} \cdot Cl_{2(n+m)}$ sînt stabile în aer. Între spectrele în I R înregistrate imediat după obținere și cele înregistrate după un interval de trei luni nu există nici o diferență.

În tabelul 2 sînt indicate frecvențele maximelor benzilor de absorbție prezente în spectrul în I R al combinațiilor complexe pentru care analiza elementară este redată în partea experimentală (tabelul 1).

Astfel, în coloanele III—V ale tabelului 2 sînt indicate frecvențele benzilor de absorbție care apar în spectrul în I R al combinațiilor $Co_4Zn(N_2H_4)_{10}Cl_{10}$, $CoZn(N_2H_4)_4Cl_4$ și $CoZn_4(N_2H_4)_{10}Cl_{10}$. Pentru comparație, în coloanele I și II sînt indicate frecvențele corespunzătoare combinațiilor $NiZn(N_2H_4)_4Cl_4$ și $NiZn_4(N_2H_4)_{10}Cl_{10}$.

Atribuirea benzilor diferitelor moduri de vibrație, date în ultima coloană a tabelului 2, sînt realizate pe baza corelării acestora cu datele din literatură [1, 2].

Din examinarea datelor cuprinse în tabelul 2 se constată, în primul rînd, că vibrația ν_{N-N} apare între 973 și 980 cm^{-1} specific situației de ligand bidentat a hidrazinei în aceste combinații [3]. Deci, în toate aceste combinații, hidrazina este inserată în puncte între doi ioni metalici.

În al doilea rînd, comparînd frecvența maximului benzii din jur de 400 cm^{-1}, atribuită vibrației de valență $\nu_{(M-N)}$, pentru combinațiile din coloanele II și V, se poate constata o creștere a tăriei legăturii M — N în combinația $CoZn_4(N_2H_4)_{10}Cl_{10}$, față de combinația $NiZn_4(N_2H_4)_{10}Cl_{10}$.

Și poziția maximului benzilor de absorbție corespunzătoare vibrațiilor de valență ν_{N-H} este sensibilă la raportul stoechiometric Co:Zn în combinațiile studiate. Pentru toate cele trei benzi situate în domeniul 3 300—3 120 cm^{-1}, se observă că valoarea maximă a frecvenței $\nu_{(N-H)}$ apare la combinația care are un conținut mare de cobalt. Conform datelor din literatură [4], corelarea acestei variații cu tăria legăturii metal—azot stabilește că scăderea frecvenței acestei vibrații corespunde creșterii tăriei legăturii metal—azot.

De observat că deși afirmația de mai sus privind tăria legăturii metal — azot dedusă din variația vibrației de valență ν_{M-N} a acestei legături se bazează pe niște valori experimentale obținute la limita domeniului de lucru al aparatului utilizat, sensul ei de bază se regăsește după modul de variație a frecvenței de valență a legăturii N — H.

În literatura de specialitate [5] se semnalează faptul că din soluțiile apoase conținînd cloruri ale metalelor divalente și ale hidrazinei se separă, după o ședere îndelungată la aer, combinații de forma $Me(II) \cdot (N_2H_4)_2)_2 (NH_2NHCOO)_2$ prin absorbția dioxidului de carbon. De aceea, au fost înregistrate spectrele în I R atît ale combinațiilor complexe care nu au fost spălate în timpul filtrării cu acid clorhidric diluat, cît și ale acelora care au suferit acest procedeu. Nu se observă nici o diferență semnificativă între cele două spectre.

În concluzie, pe baza spectrelor în I R ale combinațiilor studiate se atribuie hidrazinei exclusiv rolul de ligand bidentat în punte între doi atomi metalici. Argumentul acestei atribuiri rezidă în faptul că în spectrul nici uneia dintre combinațiile studiate nu

apar vibraţii corespunzătoare modului $\nu_{(N-N)}$ situate mai jos de 970 cm^{-1} (în deplin acord cu datele din literatură [5]).

Aceste fapte ar fi în consens cu unele informaţii privind spectrele elecronice şi unele date magnetice asupra acestor combinaţii [6], astfel că se poate presupune un aranjament octaedric în jurul atomilor metalici de cobalt şi zinc. Modelul propus (fig. 1) ar corespunde unei structuri polimerice (ceea ce explică şi solubilitatea redusă a acestor combinaţii). Probabilitatea unei astfel de structuri pentru combinaţiile complexe ale cobaltului cu hidrazina a fost afirmată şi în lucrarea [6].

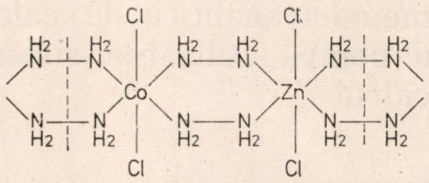


Fig. 1. Structura geometrică propusă pentru combinaţia complexă $CoZn(N_2H_4)_4Cl_4$.

Bibliografie

1. SACCONI, L., SABATINI, A., J. Inorg. Nucl. Chem., **25**, 1963.
2. SNYDER, R., DECIUS J., Spectrochim. Acta **13**, 1959, p. 280.
3. SABATINI, A. CALITANO S., Spectrochim. Acta **16**, 1960, p. 677.
4. * * * Modern coordination Chemistry Principles and Methods Ed. LEWIS J., WILIAMS, R. Interscience Publishers inr. New York, 1960.
5. BRAIBANTI, A., BIGLIARDI G., HANNOTI A., Nature **211**, 1966, p. 1174.
6. ANAGNOSTOPOULOS, A., NICHOLLS, D., J. Inorg. Nucl. Chem. **38**, 1969, p. 1615.
7. MACAROVICI, C., Manual de chimie analitică cantitativă. Gravimetria, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1956, p. 148 (a), p. 151 (b), p. 160 (c).
8. VOGEL A., A Text-Book of Quantitative Inorganic Analysis, Ed. Longmans Green, London, 1958.

* * *

brevete

ŞAMPON PENTRU ÎNGRIJIREA PĂRULUI
BREVET R.S.R. Nr. 63237

Invenţia se referă la un şampon constituit din 40—60% laurileter sulfat de sodiu, 1—3,5% clorură de sodiu, 0,1% aldehidă formică, 11,4—49% apă distilată, 0,2—0,5% compoziţie de parfumare, 10—25% extract apos sau alcoolic din Helleborus L. din familia Ranunculaceae.

Şamponul se utilizează pentru îngrijirea părului şi prezintă avantajul că asigură curăţirea părului, combate mătreaţa şi seboreea.

Dosar nr. 80841
Data înregistrării: 18.12.1974
Data publicării: 15.02.1978
Int. Cl.[2]: A 61 K 7/05
Titular: Întreprinderea de produse cosmetice „Miraj", Bucureşti

LOŢIUNE DUPĂ RAS
BREVET R.S.R. Nr. 63393

Invenţia se referă la o loţiune constituită din 40—50% alcool etilic, 1—3% lanolină etoxilată, 1—3% glicerină, 1—3% esteri ai acizilor graşi ramificaţi, 0,1—0,5% compoziţie de parfumare, 1—10% hidrolizat colagenic şi 30,5—55,9% apă distiată.

Loţiunea se utilizează cu bune rezultate după ras, prezentînd avantajul că asigură refacerea ţesuturilor în accidentele survenite în timpul bărbieritului şi înviorează pielea.

Dosar nr. 82682
Data înregistrării: 27.06.1975
Data publicării: 28.02.1978
Int. Cl.[2]: A 61 K 7/06
Titular: Întreprinderea de produse cosmetice „Miraj", Bucureşti

MEDICAMENT DESTINAT TRATAMENTULUI AFECŢIUNILOR HEPATO-BILIARE
BREVET R.S.R. Nr. 63427

Invenţia se referă la un medicament pe bază de produşi naturali şi are compoziţia următoare: 0,01 g clorură de berberină, 0,01 g baze terţiare (0,007 g oxicantină şi 0,003 g berbamină sub formă de clorhidraţi; aceste baze pot fi înlocuite cu numai diclorhidratul de oxicantină), excipienţi (amidon şi lactoză), adjuvanţi, care se amestecă şi se prelucrează pentru obţinerea de tablete drajeifiate.

Avantajele invenţiei sînt:

— medicamentul, pe lîngă efectele coleretice şi colagoge, are şi acţiune colecistochinetică şi antimicrobiană;

— medicamentul este stabil în timp, atît din punct de vedere fizico-chimic, cît şi biologic;

— medicamentul este uşor de realizat şi administrat, valorificîndu-se, totodată, o plantă medicinală indigenă (Berberis vulgaris), care se găseşte în cantităţi suficiente în flora spontană.

Datorită proprietăţilor şi avantajelor arătate, medicamentul dă bune rezultate în tratamentul afecţiunilor hepatobiliare: colecistite cronice, dischinezii hepato-biliare şi postoperatorii, ameliorînd sindroamele legate de disfuncţii.

Dosar nr. 77675
Data înregistrării: 14.02.1974
Data publicării: 30.01.1978
Int. Cl.[2]: A 61 K 35/78
Titular: Întreprinderea de medicamente „Terapia" Cluj-Napoca.

IOAN PRECUP
LIUBOV TERTIȘCO
DOINA IVĂNESCU
DORU GRIGORIU
IOAN FARCAȘ
TATIANA MASALSKY
ȘTEFAN DESPA

Aspecte privind limitările impuse de extracția cu reflux de extract cu o compoziție diferită de a extractului finit*

3. Stabilirea metodei analitice de calcul și a programului pentru utilizarea sistemelor automate de calcul

D. C. 665.62:66.061.5

The calculus programme for the extraction of the aromatic hydrocarbons from a catalytic reforming gasoline has been achieved and applied on the basis of the calculus method worked out. The results obtained are compared with the experimental data determined in a pilot plant and a good agreement has been found.

Extracția cu reflux de altă compoziție decît a extractului finit este posibilă numai pentru acele perechi de valori $x_{E1} - x_{R0}$ care satisfac simultan atît limitările impuse de echilibrele lichid — lichid și lichid — vapori implicate, cît și relația de interdependență dintre acestea, după cum s-a arătat în partea întîi [1].

Metoda grafică de calcul pentru determinarea perechilor de valori menționate, descrisă în partea a doua [2], necesită un volum relativ mare de lucru și atinge o precizie mai mică (număr mare de citiri în diagrama de echilibru, folosirea de nomograme intermediare). În consecință, a fost elaborată o metodă analitică de calcul, pe baza căreia a fost realizat și aplicat programul de calcul pentru extracția hidrocarburilor aromatice dintr-o benzină de reformare catalitică.

Avînd în vedere că, în majoritatea cazurilor, refluxul cu o compoziție diferită de a extractului finit se realizează prin cuplarea extracției cu distilarea extractivă a soluției de extract (fig. 1), pentru elaborarea programului este necesar să se determine în prealabil [1, 2]:

— ecuațiile de variație a refluxului de extract calculat din extracție ($[R_0/F]_E$), respectiv a celui calculat din distilarea extractivă ($[R_0/F]_{DE}$), în funcție de x_{E_1} și x_{R_0};

— ecuațiile de restricție, care determină domeniul în care limitările celor două echilibre implicate sînt satisfăcute simultan.

Aceasta, deoarece interdependența dintre extracție și distilare extractivă este satisfăcută numai pentru acele perechi de valori $x_{E_1} - x_{R_0}$, pentru care $[R_0/F]_E = [R_0/F]_{DE}$, întrucît în regim staționar valoarea refluxului este aceeași, indiferent pe ce bază este calculat (din extracție sau din distilare extractivă). În plus, situațiile posibile de operare a procesului corespund numai cazurilor în care perechile de valori $x_{E_1} - x_{R_0}$ menționate aparțin domeniului comun de existență, determinat de limitările impuse de cele două echilibre implicate simultan.

1. Determinarea ecuațiilor de variație a refluxului de extract calculat din extracția lichid — lichid

Întrucît, așa cum se cunoaște [1, 2], $[R_0/F]_E$ depinde de faptul dacă $x_{R_0} \gtrless x_F$, ecuațiile trebuie determinate separat pentru cele două variante.

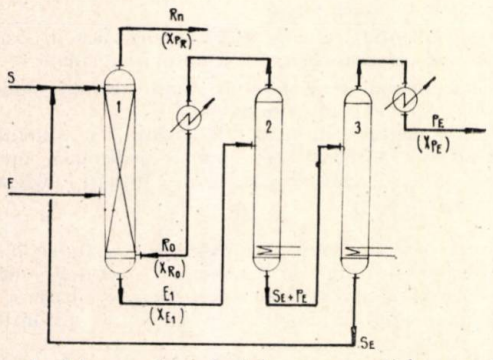


Fig. 1. Schema de principiu a extracției cu reflux de extract cu o compoziție diferită de a extractului finit:
1 — extractor; *2* — coloană de distilare extractivă; *3* — striper

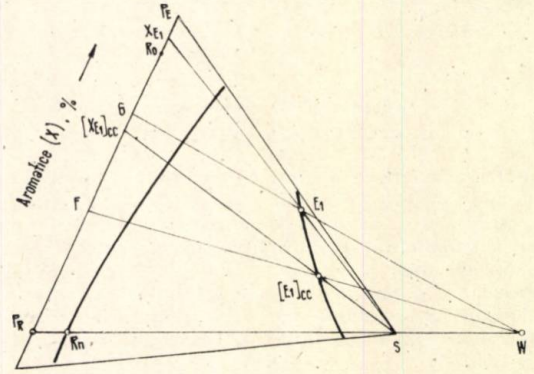


Fig. 2. Determinarea grafică a rației de reflux (pe baza echilibrului lichid — lichid) pentru o rație de solvent dată și o recuperare dorită (S/F, x_{P_E}, x_{P_R} = = const.) în funcție de concentrațiile de aromatice din extractul liber de solvent (x_{E1}) și din reflux (x_{R0}).

* Partea a II-a lucrării a apărut în Rev. Petrol și Gaze nr. 11, 1973, p. 694

1.1. Pentru cazul în care $x_{R_0} > x_F$ (domeniul A din schema logică), conform figurii 2, raţia de reflux este dată de relaţia:

$$\frac{R_0}{F} = \frac{\overline{FG}}{\overline{R_0G}} = \frac{\overline{FG}}{x_{R_0} - x_G} = \frac{\overline{FG}}{x_{R_0} - (x_F + \overline{FG})} \quad (1)$$

în care x_G reprezintă concentraţia de aromatice din alimentarea cu hidrocarburi ($G = F + R_0$).

Considerînd materia primă (F) egală cu unitatea, rezultă:

$$\overline{FG} = \frac{R_0}{R_0 + 1}(x_{R_0} - x_F) \quad (2)$$

Pentru o raţie de solvent/materie primă dată şi pentru aceleaşi rezultate ale extracţiei (x_{P_E} şi x_{P_R} = constante), adică pentru o poziţie determinată a punctului de operaţie W din figura 2, segmentul $\overline{FG}$ este funcţie numai de x_{E_1}. Pentru a stabili dependenţa $\overline{FG} = f(x_{E_1})$ se consideră reprezentarea grafică din figura 3, în care $[x_{E_1}]_{cc}$ reprezintă concentraţia în aromatice a extractului liber de solvent, obţinut în cazul extracţiei în contracurent fără reflux. Din figura 3 se observă că, indiferent de valoarea concentraţiei în aromatice din extractul liber de solvent (x_{E_1}), există proporţionalitatea:

$$\frac{\beta}{\alpha} = \frac{\beta'}{\alpha'} = \ldots = \text{constant} \quad (3)$$

Aceasta, deoarece laturile perechilor de unghiuri α şi β corespunzătoare unei valori x_{E_1} se intersectează două cîte două în puncte comune.

Segmentele tăiate de laturile unghiurilor proporţionale pe latura AB a triunghiului vor fi şi ele proporţionale, adică:

$$\frac{\overline{FG}}{x_{E_1} - [x_{E_1}]_{cc}} = \frac{\overline{GG'}}{x'_{E_1} - x_{E_1}} = \ldots = \text{constant} \quad (4)$$

În plus, cînd $\not< \alpha = 0$, atunci şi $\not< \beta = 0$, deci $\overline{FG} = 0$, iar $x_{E_1} = [x_{E_1}]_{cc}$. Rezultă deci că dependenţa dintre $\overline{FG}$ şi x_{E_1} este liniară, ecuaţia dreptei fiind:

$$\overline{FG} = \operatorname{tg}\theta\,(x_{E_1} - [x_{E_1}]_{cc}) \quad (5)$$

în care tg θ este panta dreptei respective

Din (2) şi (5) se obţine:

$$x_{E_1} = \frac{R_0}{(R_0 + 1)\operatorname{tg}\theta}(x_{R_0} - x_F) + [x_{E_1}]_{cc} \quad (6)$$

În coordonatele $x_{E_1} - x_{E_0}$, ecuaţia (6) reprezintă, pentru diferite valori constante ale raţiei de reflux (R_0), ecuaţia unei familii de drepte convergente în punctul de coordonate $x_{R_0} = x_F$ şi $x_{E_1} = [x_{E_1}]_{cc}$, care corespunde extracţiei în contracurent fără reflux.

1.2. Procedînd similar pentru cazul în care $x_{R_0} < x_F$ (domeniul B din schema logică), se va obţine:

$$x_{E_1} = [x_{E_1}]_{cc} - \frac{R_0}{(R_0 + 1)\operatorname{tg}\varepsilon}(x_F - x_{R_0}) \quad (7)$$

în care tg ε reprezintă panta dreptei $\overline{FG} = f(x_{E_1})$.

În coordonate $x_{E_1} - x_{R_0}$ şi ecuaţia (7) reprezintă, pentru diferite valori constante ale raţiei de reflux, ecuaţia unei familii de drepte convergente în punctul de coordonate identice cu cel din ecuaţia (6).

2. Determinarea ecuaţiei de variaţie a refluxului de extract calculat din distilarea extractivă

Din bilanţul de materiale al distilării extractive, considerînd numai hidrocarburile aromatice, rezultă:

$$x_{E_1} = \frac{R_0}{R_0 + P_E} x_{R_0} + \frac{P_E}{R_0 + P_E} x_{P_E} \quad (8)$$

în care P_E exprimă randamentul de produs extract obţinut (constant pentru x_{P_E} şi x_{P_R} = constante).

În coordonatele $x_{E_1} - x_{R_0}$, ecuaţia (8) reprezintă, pentru diferite valori constante ale raţiei de reflux, ecuaţia unei familii de drepte convergente în punctul de coordonate $x_{R_0} = x_{P_E}$ şi $x_{E_1} = x_{P_E}$, care corespunde extracţiei cu reflux de extract de aceeaşi compoziţie cu a extractului finit.

Interdependenţa dintre extracţie şi distilarea extractivă este satisfăcută pentru perechile de valori $x_{E_1} - x_{R_0}$, pentru care $[R_0/F]_E = [R_0/F]_{DE}$, adică acelea care corespund punctelor de intersecţie a dreptelor respective pentru domeniile $x_{R_0} > x_F$, respectiv, $x_{R_0} < x_F$.

Pentru domeniul $x_{R_0} > x_F$:

$$x_{R_0,A} = \left(\frac{R_0 x_F}{(R_0 + 1)\operatorname{tg}\theta} + \frac{P_E x_{P_E}}{R_0 + P_E} - \right.$$

$$\left. - [x_{E_1}]_{cc}\right) \Big/ \left(\frac{R_0}{(R_0 + 1)\operatorname{tg}\theta} - \frac{R_0}{R_0 + P_E}\right) \quad (9)$$

$$x_{E_1,A} = \frac{R_0 x_{R_0}}{R_0 + P_E} + \frac{P_E x_{P_E}}{R_0 + P_E} \quad (10)$$

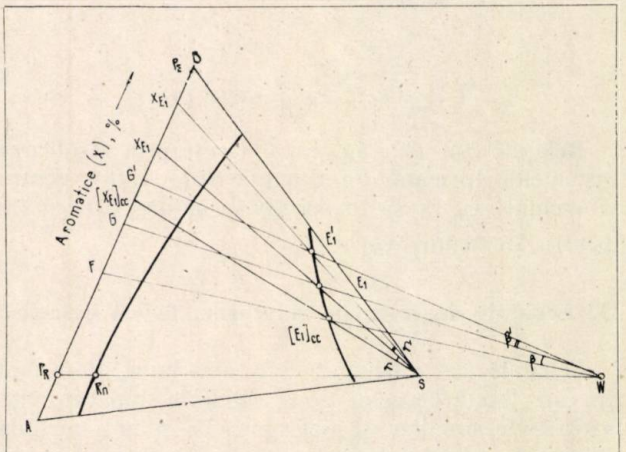


Fig. 3. Influenţa concentraţiei de aromatice din extractul liber de solvent (x_{E_1}) asupra poziţiei punctului $G(x_G)$, pentru o raţie de solvent dată şi o recuperare de aromatice dorită.

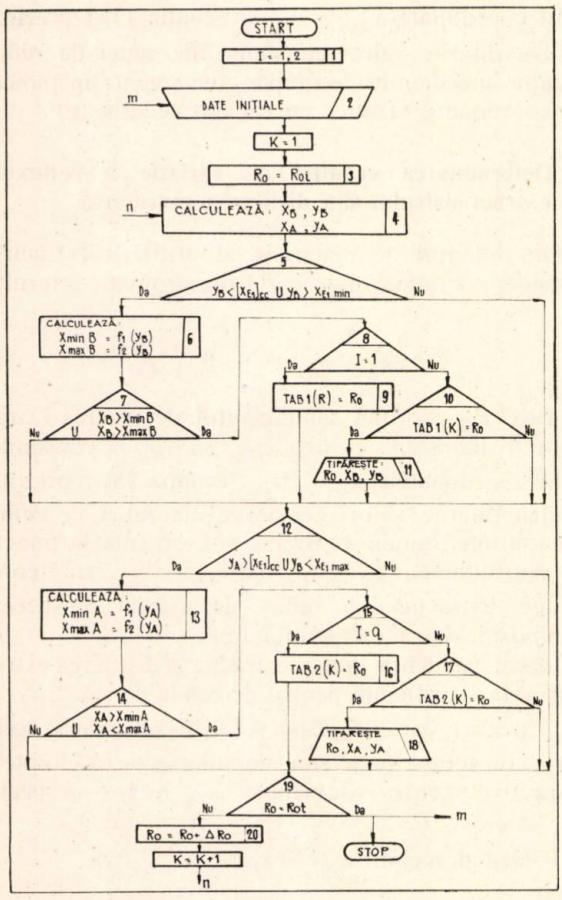


Fig. 4. Schema logică de calcul.

Pentru domeniul $x_{R_0} < x_F$:

$$x_{R_0,\,B} = \left(\frac{R_0 x_F}{(R_0 + 1)\,\mathrm{tg}\,\varepsilon} + \frac{P_E x_{P_E}}{R_0 + P_E} - \right.$$

$$\left. - [x_{E_1}]_{cc} \right) \Big/ \left(\frac{R_0}{(R_0 + 1)\,\mathrm{tg}\,\varepsilon} - \frac{R_0}{R_0 + P_E} \right) \qquad (11)$$

$$x_{E_1,\,B} = \frac{R_0 x_{R_0}}{R_0 + P_E} + \frac{P_E x_{P_E}}{R_0 + P_E} \qquad (12)$$

Relațiile (9)—(12) au fost obținute prin rezolvarea sistemelor formate din ecuațiile (6) cu (8), pentru domeniul $x_{R_0} > x_F$, respectiv ecuațiile (7) cu (8) pentru domeniul $x_{R_0} < x_F$.

3. Ecuațiile de restricție și schema logică de calcul

Ecuațiile de restricție, care determină domeniul în care limitările celor două echilibre implicate sînt satisfăcute simultan se determină ca și prin metoda grafică de calcul elaborată anterior [2]. Pentru simplificare, aceste ecuații se pot aproxima, în coordonatele x_{R_0} și x_{E_1}, ca fiind de ordinul întîi, adică reprezentînd segmente de drepte ale căror ecuații se pot ușor determina.

Situațiile posibile de operare a procesului corespund cazurilor în care coordonatele punctelor de intersecție a dreptelor date de ecuațiile (9)—(12) aparțin domeniului de valori $x_{E_1} - x_{R_0}$, pentru care limitările impuse de cele două echilibre implicate sînt satisfăcute simultan.

Schema logică de calcul pentru determinarea punctelor de intersecție și selectarea celor care se găsesc în domeniul de existență comună este arătată în figura 4, în care indicii 1 și 2 se referă la echilibrul lichid-lichid, respectiv lichid-vapori, iar $y_{A,B}$ și $x_{A,B}$ reprezintă x_{E_1}, respectiv x_{R_0} din domeniile A și B menționate anterior ($x_{R_0} > x_F$; $x_{R_0} < x_F$).

În consecință, rezolvarea problemei pentru o rație de solvent dată și o recuperare de aromatice dorită necesită:

— date experimentale referitoare la echilibrele lichid — lichid și lichid — vapori pentru sistemul considerat;

— cîte două determinări grafice în diagrama triunghiulară pentru cele două domenii A și B, pentru stabilirea valorilor constante tg θ și tg ε.

4. Rezultate și discuții

Programul de calcul elaborat pe baza schemei logice prezentate a permis determinarea valorilor x_{E_1} și x_{R_0} pentru două cazuri de extracție a hidrocarburilor

Tabelul 1

COMPARAȚIE ÎNTRE DATELE EXPERIMENTALE OBȚINUTE ÎN INSTALAȚIA – PILOT ȘI REZULTATELE CALCULATE PE BAZA PROGRAMULUI ELABORAT

Sistemul	Solvent A +20% gr. apă-benzină de reformare catalitică		Solvent B + 5% gr. apă-benzină de reformare catalitică		
Concentrația de aromatice în materia primă (x_F), % gr.		40,5		48,8	
Temperatura de extracție, °C		50		50	
Rația de solvent/materie primă, în greutate		8/1		6/1	
Rația de reflux/materie primă (R_0/F), în greutate	0,2/1	0,53/1	0,5/1	0,7/1	0,9/1
Concentrația de aromatice în extractul finit (x_{P_E}), % gr.	96,0	99,9	99,7	99,8	99,9
Concentrația de aromatice în rafinatul finit (x_{P_R}), % gr.	6,5	8,0	0,3	0,25	0,2
Concentrația de aromatice în extractul liber de solvent (x_{E_1}), % gr.:					
— determinată experimental	73,3	79,3	72,5	73,8	74,2
— calculată.	73,14	79,36	73,10	74,08	74,32
Concentrația de aromatice în reflux (x_{R_0}), % gr.:					
— determinată experimental	30,5	67,0	46,5	55,6	60,2
— calculată	29,88	66,28	47,14	56,24	60,50

aromatice dintr-o benzină de reformare catalitică, întrebuințînd doi solvenți *A* și *B*.

Condițiile de operare, precum și rezultatele obținute sînt comparate cu date experimentale determinate într-o instalație-pilot și sînt prezentate în tabelul 1.

Se evidențiază o concordanță foarte bună, în limitele erorilor experimentale, între valorile menționate calculate și acelea determinate în instalația-pilot.

Desigur, rezultatele obținute pot fi corelate cu numărul de trepte teoretice necesar atît în extracție, cît și în distilare extractivă, cu rațiile de reflux aferente, cu diametrele extractorului și ale coloanei de distilare extractivă, cu aportul energetic necesar etc.

Pentru a se putea alege în final atît rația de solvent, cît și perechea $x_{E_1} - x_{R_0}$ corespunzătoare, care sînt optime din punct de vedere economic, se repetă calculele și pentru alte valori ale rației de solvent, eventual și pentru alte valori ale recuperării de aromatice.

Bibliografie

1. PRECUP, I., BURICATU, I. și GRIGORIU, D. Petrol și Gaze, **24**, nr. 10, 1973, p. 622.
2. PRECUP, I., BURICATU, I. și GRIGORIU, D. Petrol și Gaze, **24**, nr. 11, 1973, p. 694.

* * *

brevet

PROCEDEU DE OBȚINERE A SOLUȚIILOR APOASE DE PRODUȘI DE CONDENSARE AI ACIZILOR *m*-CREZOLSULFONICI CU FORMALDEHIDA

BREVET R.S.R. Nr. 63235

Prezenta invenție se referă la un procedeu de obținere a soluțiilor apose de produși de condensare ai acizilor *m*-crezolsulfonici cu formaldehida, utilizate în scopuri terapeutice ca agenți tonifianți și astringenți.

Procedeul constă în sulfonarea *m*-crezolului cu acid clorsulfonic, în absența solventului, iar soluția apoasă de acizi *m*-crezolsulfonici se condensează cu formaldehida. Sulfonarea *m*-crezolului se realizează la un raport molar minim *m*-crezol: acid clorsulfonic de 1,5: 1, la temperaturi cuprinse între 25—105°C, după care soluția de acizi *m*-crezolsulfonici cu o concentrație de circa 40%, din care s-au îndepărtat sulfonele prin precipitare la diluție mare, urmată de concentrare, se trece direct la condensarea cu formaldehidă 38%, la temperaturi între 25—40°C și la raporturi molare acizi *m*-crezolsulfonici: formaldehidă de 2: 1.

Procedeul, conform invenției, prezintă ca avantaje posibilitatea utilizării directe a soluției de acizi *m*-crezolsulfonici obținuți prin sulfonarea *m*-crezolului cu acid clorsulfonic, la reacția de condensare cu formaldehidă, datorită faptului că soluția nu conține ioni sulfat, precum și randamentele ridicate (92%) cu care se obțin acizii *m*-crezolsulfonici.

Dosar nr.: 80 212 Int. Cl.[2]: C 07 C 143/50
Data înregistrării: 14.10.1974 Titular: Întreprinderea de
Data publicării: 15.02.1978 medicamente, București

ALEXANDRU WOINAROSCHY

Optimizarea planului de producție al instalațiilor pentru obținerea consecutivă a mai multor produse

D.C. 681,142–52

The successive obtention of several products within the framework of the same installation is economically justified when the quantities required are reduced and the technologies are similar, such situations being rather frequent in the medium and fine organic synthesis industries i.e. dyes, pharmaceutical products, cosmetics etc. During the operation of such a plant, the necessity might arise to change the assortment and/or the quantities of products required due to the generally short lifetime of these. Owing to the high costs per unit of the products, the value of the annual production achieved is in general rather high and the exploitation with maximum efficiency of the available capacities may have important economic effects. The paper presents the way of determining the exploitation conditions of the plants used for the consecutive obtention of several products with maximum economic efficiency. Finally, the working method is illustrated by means of numerical applications.

În industriile de sinteză organică medie și fină (coloranți, produse farmaceutice, cosmetice etc.) apare destul de frecvent situația în care mai multe produse cu tehnologii asemănătoare, necesare în cantități relativ reduse, sînt obținute consecutiv într-o instalație comună. Cantitățile reduse în care sînt necesare aceste produse face neeconomică utilizarea unor instalații separate pentru fabricarea lor.

Utilizarea regimului discontinuu, specific industriilor de sinteză organică medie și fină, precum și cerința obținerii succesive a mai multor produse cu tehnologii diferite în cadrul aceleiași instalații, implică serioase dificultăți de proiectare. Datorită acestora, de regulă, proiectarea respectivelor instalații urmărește, în special, îndeplinirea condițiilor impuse de tehnologiile utilizate, precum și asigurarea realizării cantităților dorite din fiecare produs și, mai puțin, stabilirea capacităților și condițiilor de lucru corespunzătoare unui optim economic. Totuși, o încercare de proiectare optimă a acestor instalații a fost realizată prin pachetul de programe de calculator MULTIBATCH elaborat de Sparrow, Rippin și Forder [1]. Acțiunea acestora a fost impulsionată de specificul industriei chimice elvețiene, în care apar frecvent instalațiile în care se obțin consecutiv mai multe produse.

Trebuie remarcat, însă, faptul că, chiar în situația în care o astfel de instalație este proiectată optim, în cursul exploatării ei pot apărea o serie de necesități de schimbare a sortimentului și/sau cantităților necesare de produse, datorită în general ciclului de viață destul de redus al acestora. La fiecare astfel de schimbare va fi necesar, în consecință, să se stabilească o nouă politică de exploatare optimă a instalației.

În această lucrare se prezintă modul în care, în raport cu o nouă situație dată, pot fi determinate condițiile în care o instalație discontinuă pentru obținerea consecutivă a mai multor produse va fi exploatată cu maximum de eficiență economică.

Formularea problemei

Se dispune de o instalație alcătuită din m aparate funcționînd în regim discontinuu, caracterizate prin volumele V_j, $j = 1,2 \cdots m$. În această instalație se urmărește a se realiza succesiv n produse în cantitățile anuale Q_i, $i = 1,2 \cdots n$, necunoscute, dar limitate inferior și superior la valorile $Q_{i_{\min}}$ și $Q_{i_{\max}}$. Aceste limite sînt impuse de disponibilitățile de materii prime și de cerințele consumatorilor respectivelor produse, sau de o serie de alte considerente de natură economică. Pentru fiecare produs se cunoaște beneficiul unitar b_i, respectiv diferența dintre prețul unitar de vînzare și cheltuielile unitare de producție.

Este evident că o primă condiție pentru a se putea obține toate aceste produse în respectiva instalație este ca fiecare fază* din tehnologia de obținere a fiecărui produs să poată fi condusă într-unul din aparatele componente ale instalației. Desigur, este posibil ca la obținerea unora din produse să nu fie necesare toate cele m aparate.

În urma unor calcule simple de bilanț de materiale, se pot stabili volumele v_{ij} necesare la fiecare fază j pentru obținerea unei tone de produs i.

Pe baza considerentelor tehnologice se determină coeficienții minimi și maximi de umplere a aparatelor, respectiv $\varepsilon_{ij_{\min}}$ și $\varepsilon_{ij_{\max}}$, corespunzători obținerii fiecărui produs.

* În contextul de față, printr-o fază se înțelege totalitatea proceselor ce se desfășoară în cadrul aceluiași aparat.

Conform tuturor acestor date, urmează a se stabili pentru fiecare produs mărimea și durata unei șarje, precum și numărul anual de șarje pentru care valoarea beneficiului net realizat în respectiva instalație este maximă.

Determinarea capacității șarjelor

Dacă B_i este cantitatea de produs i obținută într-o șarjă, volumele utile pentru fiecare fază j din tehnologia produsului i vor fi:

$$W_{ij} = B_i v_{ij} \qquad i = 1, 2 \ldots n;\ j = 1, 2 \ldots m \tag{1}$$

Aceste volume trebuie a fi conținute în aparatele de volum V_j între limitele de umplere minime și maxime impuse, deci urmează a fi respectate restricțiile:

$$\varepsilon_{ij_{\min}} \leqslant \frac{W_{ij}}{V_j} \leqslant \varepsilon_{ij_{\max}} \qquad i = 1, 2 \ldots n;\ j = 1, 2 \ldots m \tag{2}$$

Din relațiile anterioare rezultă că B_i trebuie să fie cuprins între limitele $B_{i_{\min}}$, respectiv $B_{i_{\max}}$, unde:

$$B_{i_{\min}} = \underset{j=1,2\ldots m}{Max} \frac{V_j \varepsilon_{ij_{\min}}}{v_{ij}} \qquad i = 1, 2 \ldots n \tag{3}$$

$$B_{i_{\min}} = \underset{j=1,2\ldots m}{Min} \frac{V_j \varepsilon_{ij_{\max}}}{v_{ij}} \qquad i = 1, 2 \ldots n \tag{4}$$

Evident, produsul i poate fi obținut pe respectiva instalație numai dacă:

$$\underset{j=1,2\ldots m}{Max} \frac{V_j \varepsilon_{ij_{\min}}}{v_{ij}} \leqslant \underset{j=1,2\ldots m}{Min} \frac{V_j \varepsilon_{ij_{max}}}{v_{ij}} \tag{5}$$

În caz contrar, se modifică instalația prin introducerea unor aparate sau rezervoare suplimentare pentru faza sau fazele care duc la nerealizarea condiției (5).

Pentru utilizarea cît mai eficientă a capacității instalației, cantitățile ce se vor obține din fiecare produs într-o șarjă vor fi cele maxime permise, deci:

$$B_i = B_{i_{\max}} \qquad i = 1, 2 \ldots n \tag{6}$$

Determinarea duratelor limitative ale șarjelor

Pentru determinarea duratelor limitative t_i ale șarjelor se întocmește pentru fiecare produs cîte un grafic Gantt (fig. 1.), folosind în acest scop duratele individuale τ_{ij} ale fiecărei faze. Așa cum se observă duratele limitative depind de politica adoptată la trecerea de la o șarjă la alta din același produs. În cazul în care șarjele se suprapun în timp, respectiv se începe obținerea unei noi șarje înainte de terminarea celei precedente, durata limitativă este egală cu durata fazei celei mai lungi. În cazul în care șarjele nu se suprapun în timp, durata limitativă este egală cu durata de staționare. Și la acest mod de lucru, deși șarjele sînt nesuprapuse, sînt posibile totuși anumite suprapuneri în timp între o fază și cea imediat următoare (de exemplu golirea unui aparat se suprapune în timp cu umplerea celui corespunzător fazei următoare).

Este clar că operarea cu șarje suprapuse în timp corespunde unei productivități mai mari, însă nu întotdeauna există condițiile tehnologice pentru realizarea acestui regim.

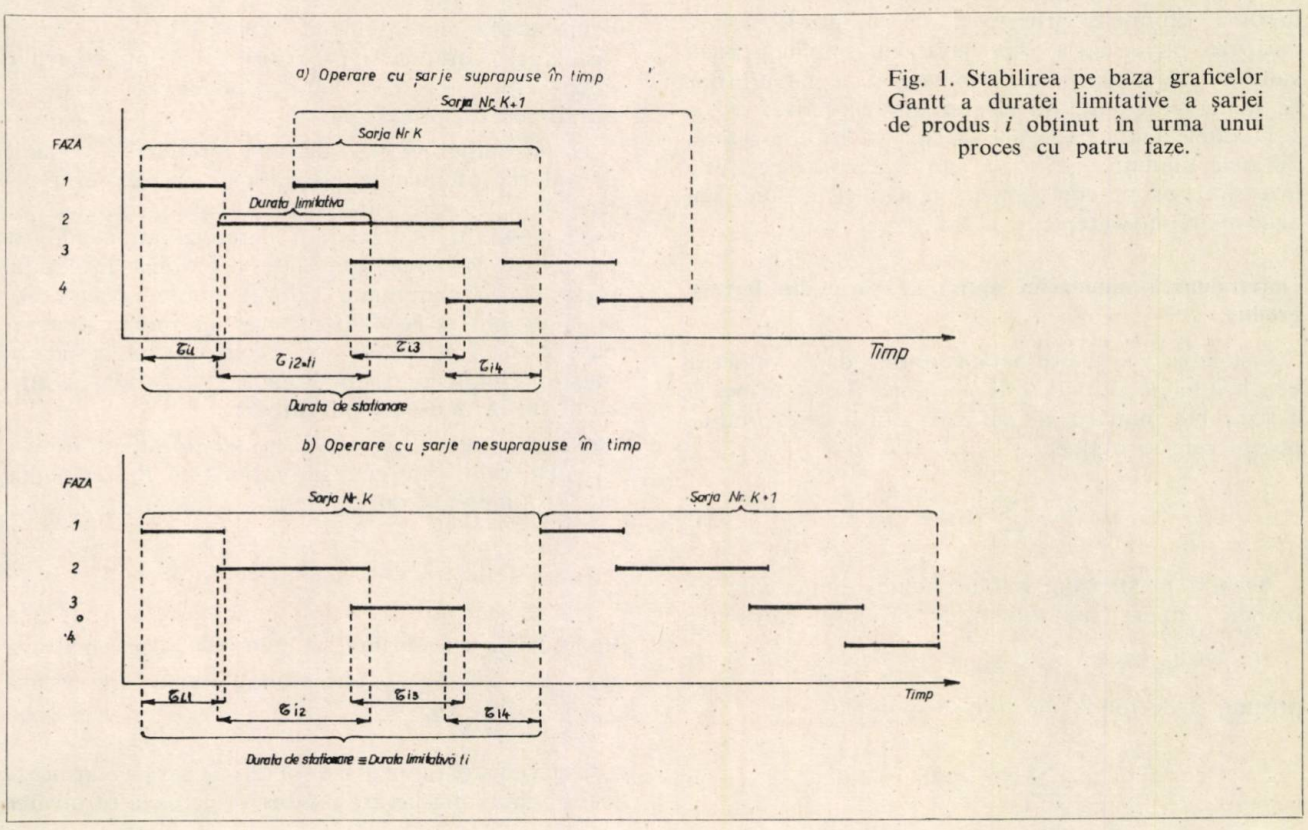


Fig. 1. Stabilirea pe baza graficelor Gantt a duratei limitative a șarjei de produs i obținut în urma unui proces cu patru faze.

Tabelul 1

DATELE APLICAȚIEI NUMERICE ILUSTRATIVE

Produs i	Faza j	1	2	3	4	5	6	$Q_{i_{min}}$	$Q_{i_{max}}$	b_i
	V_j	600	630	2000	1250	2500	1000			
1	v_{1j}	1100	1250	3000	1900	4700				
	$\varepsilon_{1j_{min}}$	0,5	0,6	0,5	0,6	0,5	—	40	100	9.800
	$\varepsilon_{1j_{max}}$	0,8	0,9	0,7	0,8	0,85				
2	v_{2j}	1650	1500	3800	2650	5480	2350			
	$\varepsilon_{2j_{min}}$	0,5	0,6	0,55	0,6	0,5	0,7	15	40	13.000
	$\varepsilon_{2j_{max}}$	0,9	0,9	0,85	0,9	0,8	0,9			
3	v_{3j}	1050		2750		4250	1800			
	$\varepsilon_{3j_{min}}$	0,5	—	0,6	—	0,6	0,7	60	90	10.500
	$\varepsilon_{3j_{max}}$	0,9		0,9		0,9	0,9			
4	v_{4j}		1150	3350	2400		1900			
	$\varepsilon_{4j_{min}}$	—	0,6	0,6	0,6	—	0,65	25	50	12.200
	$\varepsilon_{4j_{max}}$		0,8	0,9	0,85		0,9			

Referitor la duratele individuale ale fazelor, trebuie menționat faptul că acestea se compun dintr-o sumă de termeni, din care unii nu depind de cantitatea de materie prelucrată într-o șarjă (de exemplu duratele de reacție), iar alții sînt variabili în raport cu această mărime (duratele proceselor de umplere, golire, încălzire, răcire, etc.). Aceștia se vor stabili pe baza valorilor B_i anterior determinate și a bilanțurilor de materiale și căldură ale fazelor respective.

Duratele individuale ale fazelor și, în consecință, duratele limitative se reduc atunci cînd respectivele faze sînt operate concomitent în paralel în două sau mai multe aparate.

Determinarea numărului optim de șarje din fiecare produs

Instalația va fi exploatată optim dacă valoarea beneficiului anual net este maximă. Deci, urmează a se stabili numărul de șarje N_i din fiecare produs, pentru care se obține:

$$\text{Max} \sum_{i=1}^{n} B_i N_i b_i \qquad (7)$$

Această maximizare trebuie făcută ținînd cont de limitele impuse cantităților de produse, respectiv:

$$Q_{i_{min}} \leqslant B_i N_i \leqslant Q_{i_{max}} \qquad i = 1,2 \ldots n \qquad (8)$$

precum și de fondul de timp disponibil:

$$\sum_{i=1}^{n} N_i t_i \leqslant T \qquad (9)$$

În relația (9) T reprezintă timpul disponibil efectiv pentru producția celor $\sum_{i=1}^{n} N_i$ șarje, respectiv diferența dintre fondul anual total de timp și duratele neproductive corespunzînd reparațiilor și reviziilor instalației, curățirii și pregătirii utilajelor pentru o nouă șarjă, precum și altor perioade planificate de întrerupere a producției.

Dacă timpul efectiv destinat producției depinde de valorile momentan necunoscute N_i (de exemplu cînd sînt necesare curățiri ale utilajelor între șarje), va fi necesară o procedură iterativă de calcul. Se presupune valoarea lui T, se determină în modul prezentat în continuare valorile optime pentru N_i, se confruntă respectivul rezultat cu valoarea presupusă a lui T și în caz de neconcordanță se face o nouă presupunere ș.a.m.d. pînă cînd valoarea atribuită lui T este corespunzătoare.

Necunoscutele N_i, conform semnificației, trebuie să aibă valori întregi. Împărțind cu B_i restricțiile (8) și rotunjind la valori întregi se obține:

$$N_{i_{min}} \leqslant N_i \leqslant N_{i_{max}} \qquad i = 1,2 \ldots n \qquad (10)$$

unde $N_{i_{min}}$ este primul număr întreg mai mare ca $Q_{i_{min}}/B_i$, iar $N_{i_{max}}$ este primul număr întreg mai mic ca $Q_{i_{max}}/B_i$.

Determinarea numărului optim de șarje ce urmează a fi obținute din fiecare produs va necesita rezolvarea

problemei de programare liniară în numere întregi definită prin relațiile (7), (9) și (10). Este clar că această problemă are sens doar dacă:

$$\sum_{i=1}^{n} N_{i_{\min}}\, t_i \leqslant T \qquad (11)$$

în caz contrar, instalația neputînd duce la realizarea cantităților de produse minime impuse.

Această problemă de programare liniară în numere întregi care conține n variabile și $2n + 1$ restricții poate fi în continuare simplificată prin schimbarea de variabilă:

$$\mathfrak{N}_i = N_i - N_{i_{\min}} \qquad i = 1,2 \ldots n \qquad (12)$$

obținîndu-se:

$$\text{Max} \sum_{i=1}^{n} B_i\,(\mathfrak{N}_i + N_{i_{\min}})c_i \qquad (13)$$

cu restricțiile:

$$0 \leqslant \mathfrak{N}_i \leqslant N_{i_{\max}} - N_{i_{\min}} \qquad i = 1,2 \ldots n \qquad (14)$$

$$\sum_{i=1}^{n} (\mathfrak{N}_i + N_{i_{\min}})\; t_i \leqslant T \qquad (15)$$

Problema (13)—(15) conține efectiv doar $n + 1$ restricții, întrucît condițiile de nenegativitate a variabilelor $\mathfrak{N}_i$ sînt cerințe intrinseci ale programării liniare.

O primă soluție este $\mathfrak{N}_i = 0$ (respectiv $N_i = N_{\min}$).

O soluție aproximativă, apropiată de cea optimă, poate fi mai ușor obținută prin rezolvarea problemei de programare liniară în variabile continue și rotunjirea în final a acestora la valori întregi. Totuși, datorită numărului redus de variabile, utilizarea unuia din algoritmii uzuali de programare liniară în numere întregi nu ridică nici un fel de dificultăți.

După stabilirea numărului optim de șarje din fiecare produs urmează a se face o periodicizare a acestora în campanii. Întrucît această acțiune este condusă aproape în exclusivitate de considerente economice (posibilități de aprovizionare-desfacere, situații de conjunctură economică etc.), nu va fi discutată în cadrul acestei lucrări.

Aplicație numerică

Considerentele anterior expuse vor fi ilustrate cu ajutorul următorului exemplu numeric.

Se urmărește obținerea a patru produse într-o instalație formată din șase utilaje funcționînd în regim discontinuu.

Valorile mărimilor cunoscute sînt cele din tabelul 1.

Pentru început, se stabilește dacă este posibilă obținerea tuturor produselor în instalația disponibilă, respectiv se verifică îndeplinirea inegalității (5). Astfel, pentru primul produs rezultă:

$$B_{1_{\min}} = \max_j \frac{V_j \varepsilon_{1j_{\min}}}{v_{1j}} = \text{Max} \left\{ \frac{800 \cdot 0,5}{1100};\ \frac{630 \cdot 0,6}{1250};\ \frac{2000 \cdot 0,5}{3000};\ \frac{1250 \cdot 0,6}{1900};\ \frac{2500 \cdot 0,5}{4700} \right\} = 0,395 \text{ t/șarjă}$$

$$B_{1_{\max}} = \min_j \frac{V_j \varepsilon_{1j_{\max}}}{v_{1j}} = \text{Min} \left\{ \frac{800 \cdot 0,8}{1100};\ \frac{630 \cdot 0,9}{1250};\ \frac{2000 \cdot 0,7}{3000};\ \frac{1250 \cdot 0,8}{1900};\ \frac{2500 \cdot 0,85}{4700} \right\} = 0,452 \text{ t/șarjă}$$

În mod similar se obține:

$B_{2_{\min}} = 0,298$; $B_{2_{\max}} = 0,365$; $B_{3_{\min}} = 0,436$; $B_{3_{\max}} = 0,500$;

$B_{4_{\min}} = 0,358$; $B_{4_{\max}} = 0,438$.

Rezultă deci că este posibilă obținerea tuturor produselor în instalația disponibilă, iar conform celor expuse anterior cantitățile de produse obținute într-o șarjă vor fi: $B_1 = 0,452$ t; $B_2 = 0,365$ t; $B_3 = 0,5$ t; $B_4 = 0,438$ t.

Folosind aceste valori, bilanțurile de materiale și energie și alte date tehnologice se determină duratele fazelor, iar apoi, pe baza graficelor Gantt, se obțin duratele limitative ale șarjelor. Se presupune că în urma acestor operații rezultă $t_1 = 20$ ore; $t_2 = 24$ ore; $t_3 = 16$ ore; $t_4 = 19$ ore, iar că fondul anual de timp destinat exclusiv producției este $T = 7000$ ore.

Se formează apoi problema de programare liniară pentru determinarea numărului optim de șarje din fiecare produs:

$$\text{Max}\,\{4429,6\,N_1 + 4745\,N_2 + 5250\,N_3 + 5343,6\,N_4\}$$

cu restricțiile:

$$20\,N_1 + 24\,N_2 + 16\,N_3 + 19\,N_4 \leqslant 7000$$

$$89 \leqslant N_1 \leqslant 221$$

$$42 \leqslant N_2 \leqslant 109$$

$$120 \leqslant N_3 \leqslant 180$$

$$58 \leqslant N_4 \leqslant 114$$

Rezolvarea acestei probleme a fost efectuată cu ajutorul algoritmului lui Gomory [2], folosind programul expus în [3]. Soluția optimă este $N_1 = 89$; $N_2 = 42$; $N_3 = 180$: $N_4 = 70$, pentru care funcția obiectiv are valoarea maximă de 1.912.576,4 lei/an. Durata calculului a fost de 6 s pe un calculator FELIX C-256.

Concluzii

Deși, în general, utilajele care alcătuiesc o instalație discontinuă pentru obținerea consecutivă a mai multor produse sînt de mică capacitate, totuși de multe ori costul acesteia este ridicat datorită condițiilor speciale impuse de respectivele procese tehnologice. De asemenea, datorită costurilor ridicate ale produselor, valoarea producției realizate într-o instalație universală este de obicei, destul de însemnată. În aceste condiții, exploatarea cu maximă eficiență a capacităților unei astfel de instalații poate avea efecte economice importante.

Notații

B_i — cantitatea de produs i obținut într-o șarjă, t/șarjă;
$B_{i_{min}}$, $B_{i_{max}}$ — cantitatea minimă, respectiv maximă, de produs i ce poate fi obținut într-o șarjă, t/șarjă;
b_i — beneficiul unitar al produsului i, lei/t;
m — numărul total de aparate;
n — numărul total de produse;
N_i — numărul de șarje de produs i realizate într-un an;
$N_{i_{min}}$, $N_{i_{max}}$ — numărul minim, respectiv maxim, de șarje de produs i realizabile într-un an;
$\mathfrak{N}_i$ — variabilă definită în rel. (12);
$Q_{i_{min}}$, $Q_{i_{max}}$ — cantitatea minimă, respectiv maximă, de produs i ce poate fi realizată într-un an, t/an;
t_i — durata limitativă pentru obținerea unei șarje de produs i, h;
T — timpul destinat efectiv producției, h/an;
v_{ij} — volumul necesar la faza j pentru obținerea unei tone de produs i, l/t;
V_j — volumul aparatului j, l;
W_{ij} — volumul util al fazei j pentru obținerea produsului i, l;
$\varepsilon_{ij_{min}}$, $\varepsilon_{ij_{max}}$ — coeficientul de umplere minim, respectiv maxim, al aparatului j la obținerea produsului i;
τ_{ij} — durata fazei j de obținere a produsului i, h;

Bibliografie

1. SPARROW, R., E., RIPPIN, D., W., T. și FORDER, G., J., Chem. Engineer, sept. 1974, p. 520.
2. GOMORY, R., Bull. Ann. Math. Soc., **64**, nr. 5, 1958, p. 275.
3. DANCEA, I., „Metode de optimizare", Ed. Dacia, Cluj-Napoca, 1976.

* * *

brevet

PROCEDEU DE FABRICARE A SODEI CALCINATE PRIN PROCEDEUL AMONIACAL
BREVET R.S.R. Nr. 63189

Invenția se referă la un procedeu de fabricare a sodei calcinate prin procedeul amoniacal.

Este cunoscut procedeul de obținere a sodei calcinate prin procedeul amoniacal, în care se realizează și cristalizarea bicarbonatului de sodiu, în treapta de carbonatare a procedeului, prin oprirea alimentării cu lichid și CO_2 în coloană o perioadă scurtă de timp. Procedeul cunoscut nu conduce însă la obținerea unor cristale de bicarbonat de sodiu de dimensiunea urmărită.

Invenția înlătură dezavantajul menționat prin aceea că, în scopul îmbunătățirii distribuției granulometrice a bicarbonatului de sodiu, la faza de carbonatare în coloana cu talere, 10—20% din debitul de saramură precarbonatată se alimentează pe primul taler răcit.

Procedeul conform invenției prezintă avantajul realizării unei distribuții granulometrice optime datorită micșorării numărului de particule pe unitatea de volum de suspensie.

Dosar nr.: 85923 Int. Cl.[2]: C 01 B 31/24
Data înregistrării: 28.04.1976 Titular: Combinatul de
Data publicării: 28.02.1978 produse sodice, Govora.

ROMANIȚA DOBRE
IOSIF DRIMUȘ
MARTHA MUCSI

Capacitatea de protecție a fosfatului și cromatului de diciclohexilamină utilizate în diverse medii agresive

D.C. 620.197.6

The production capacity of the dicyclohexylamine phosphate and chromate used in different aggressive media has been determined. The paper presents a comparison between the protective properties of cyclohexylamine and its salts of the phosphate and chromate type. The tests are performed in a corrosive atmosphere and aqueous corrosive medium. The substances have been tested at the following concentrations: 3, 5, 6, 9, 30, 50, 60, 90 g/cu m.

Substanțele organice de tip săruri de amine sînt utilizate pe scară largă în vederea asigurării protecției metalelor împotriva coroziunii provocate fie de atmosfere agresive, fie de diferite medii agresive lichide [1—6]. În dese cazuri, substanțele utilizate pentru protecția metalelor în atmosfere agresive pot fi folosite și la protecția în medii lichide agresive.

Lucrarea își propune să prezinte în mod comparativ protecția pe care o asigură cromatul și fosfatul de diciclohexilamină atunci cînd se utilizează fie ca inhibitori volatili, fie dizolvați în diverse concentrații în apă. De asemenea, se indică date experimentale din care se urmărește a se realiza cîteva jaloane referitoare la mecanismul prin care cromatul și fosfatul de diciclohexilamină asigură protecția, comparativ cu cea pe care o asigură amina liberă.

Substanțele a căror capacitate de protecție a fost testată se pot sitetiza ușor atît prin metode originale [7], cît și prin metode descrise de literatură [8—14]. Acțiunea de protecție a cromatului de diciclohexilamină este în parte cunoscută din literatură [15, 16]; de asemenea și diciclohexilamina manifestă proprietăți de protecție destul de bune [15, 17, 18]. Fosfatul de diciclohexilamină nu a fost testat în ceea ce privește puterea sa de protecție, pînă în prezent.

Partea experimentală

Probele metalice au fost realizate la dimensiunile de 30×30×4 mm din OL 38, după care au fost curățate cu hidroxid de sodiu și acetonă și menținute în etuvă pînă ce au căpătat o greutate constantă. Determinările au fost efectuate utilizînd metoda pierderii în greutate [19—20].

S-au efectuat testări prin care s-a urmărit:

— protecția realizată de inhibitori în atmosfere agresive;

— protecția realizată atunci cînd se utilizează drept mediu agresiv apa.

Curățirea probelor metalice de produsul de coroziune s-a făcut utilizînd o soluție de 7,5% citrat de amoniu.

1. Proprietățile de protecție ale inhibitorilor în atmosfere agresive

Proprietățile de protecție s-au determinat utilizîndu-se o cameră de coroziune de tip Weiss ale cărei caracteristici sînt prezentate într-o altă lucrare [19]. Inhibitorii respectivi au fost introduși pe o sticlă de ceas fie sub formă de soluție (diciclohexilamina), fie de pulbere (cromatul și fosfatul de diciclohexilamină). S-au utilizat patru concentrații de substanțe, în raport cu volumul liber al incintei, și anume 3, 5, 6 și 9 g/m³. Pierderile de greutate obținute sînt prezentate în figurile 1, *a* și *b*. Din aceste valori ale pierderilor în greutate s-au calculat indicatorii privind viteza de coroziune (indicele gravimetric de coroziune *K*, g/m² zi, și indicele de penetrație, p, mm/an) și eficiența inhibitorului *P*% pentru fiecare interval de timp. Datele obținute pentru un interval de 15 zile de acțiune a inhibitorului se găsesc înscrise în tabelul 1.

Metodele după care s-au calculat indicatorii referitori la viteza de coroziune și eficiența inhibitorului sînt cele descrise în literatură și în reglementările standardizate existente [19].

2. Proprietățile de protecție ale inhibitorilor în soluții apoase

Inhibitorii testați au fost folosiți la opt concentrații de lucru, și anume: 3, 5, 6 și 9 g/m³, respectiv concentrații similare cu cele utilizate în camera de coroziune, precum și la concentrații de 30, 50, 60 și 90 g/m³. Soluțiile de inhibitor au fost introduse în fiole de 100/cm³, în care s-au suspendat probele metalice prin intermediul unor cîrlige de sticlă și al unor suporturi din același material.

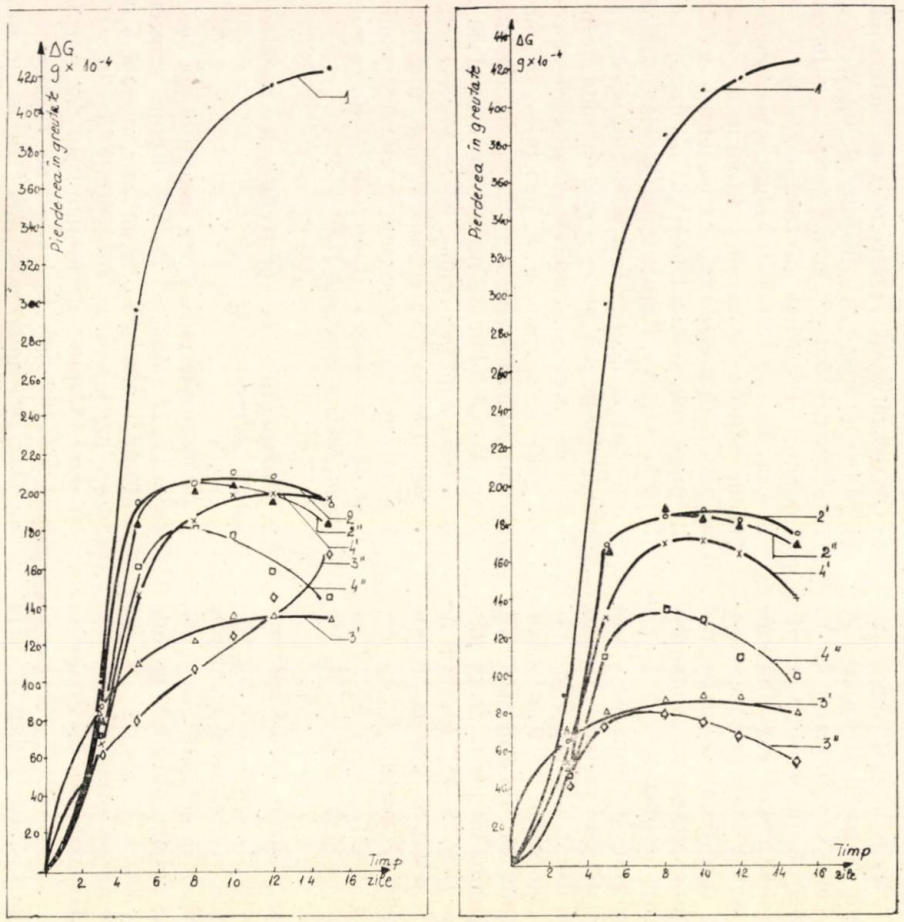
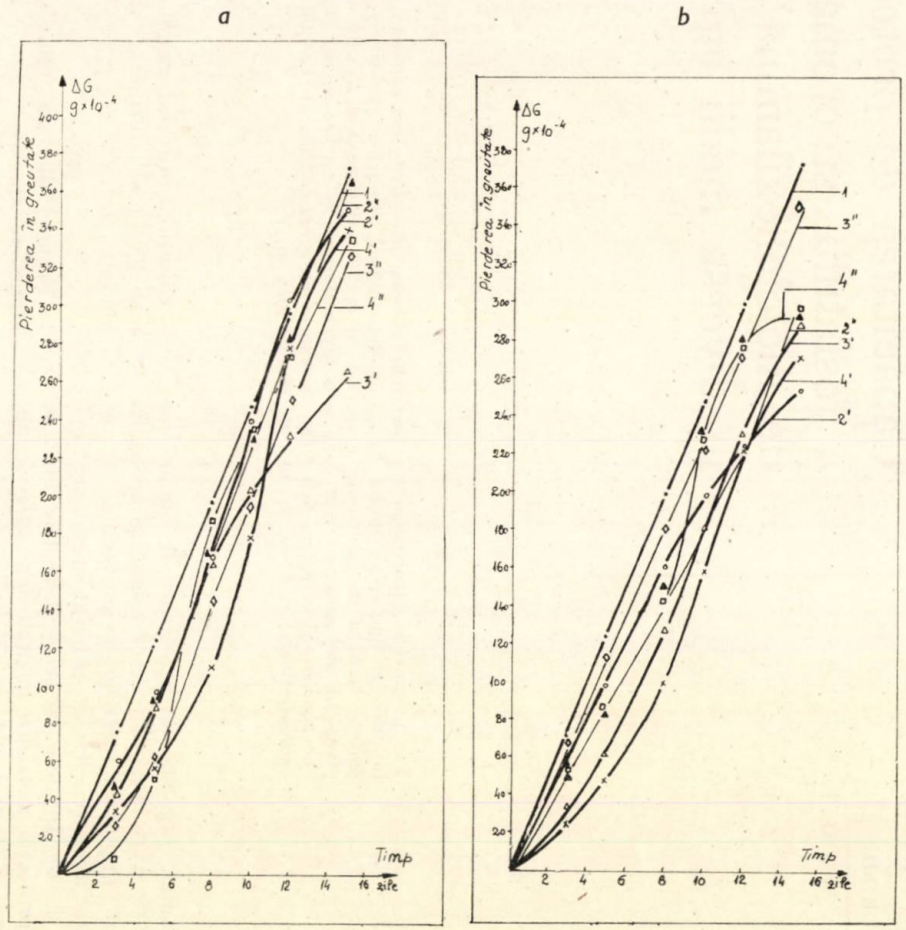


Fig. 1, a şi b. Variaţia pierderii în greutate (ΔG) în funcţie de timp, în atmosferă corosivă, obţinută în camera de climatizare de tip Weiss:

a — concentraţia inhibitorului 3 g/m³ (curbele notate cu indicativul prim) şi 5 g/m³ (curbele notate cu indicativul secund); *b* — concentraţia inhibitorului 6 g/m³ (curbele notate cu indicativul prim) şi 9 g/m³ (curbele notate cu indicativul secund);
1 — martor; *2* — diciclohexilamină; *3* — croma de diciclohexilamină; *4* — fosfat de diciclohexilamină

Fig. 2, *a* şi *b*. Variaţia pierderii în greutate (ΔG), în funcţie de timp, a probelor metalice introduse în soluţii apoase de inhibitor cu diferite concentraţii:

a — concentraţia inhibitorului 3//m³ (curbele notate cu indicativul prim) ş i5 g/m³ (curbele notate cu indicativul secund); *b* — concentraţia inhibitorului 6g/m³ (curbele notate cu indicativul prim) şi 9 g/m³ (curbele notate cu indicativul secund)
1 — martor; *2* — diciclohexilamină; *3* — cromat de diciclohexilamină; *4* — fosfat de diciclohexilamină.



Tabelul 1

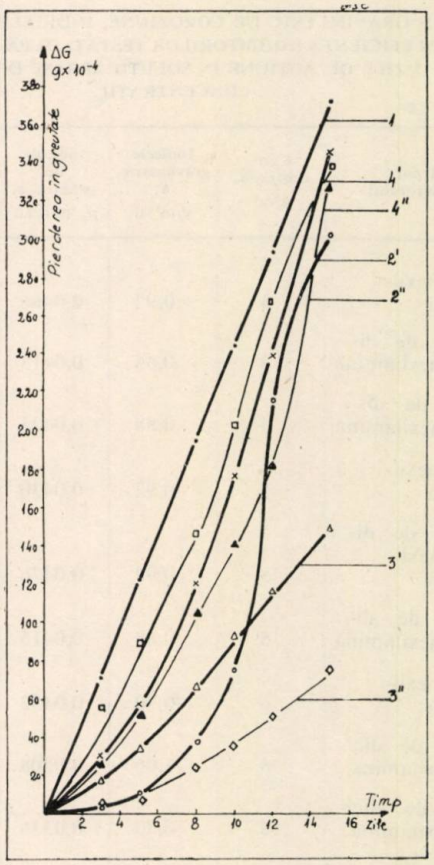
INDICELE GRAVIMETRIC DE COROZIUNE, INDICELE DE PENETRAȚIE ȘI EFICIENȚA INHIBITORILOR TESTAȚI DUPĂ UN INTERVAL DE 15 ZILE DE ACȚIUNE ÎN ATMOSFERA COROSIVĂ DIN CAMERA DE COROZIUNE DE TIP WEISS

Tipul inhibitorului	Concentrația, g/m³	Indicele gravimetric, K, g/m² zi	Indicele de penetrație, p, mm/an	Eficiența inhibitorului, %
Diciclohexilamina	3	0,71	0,0341	54,2
Cromat neutru de diciclohexilamină	3	0,41	0,0235	69,0
Fosfat de diciclohexilamină	3	0,72	0,0346	53,5
Diciclohexilamină	5	0,69	0,0331	55,6
Cromat de diciclohexilamină	5	0,63	0,0303	58,0
Fosfat de diciclohexilamină	5	0,53	0,0254	66,2
Diciclohexilamină	6	0,27	0,0315	58,5
Cromat de diciclohexilamină	6	0,29	0,0139	81,3
Fosfat de diciclohexilamină	6	0,52	0,0250	67,0
Diciclohexilamină	9	0,65	0,0307	60,0
Cromat de diciclohexilamină	9	0,21	0,0146	86,7
Fosfat de diciclohexilamină	9	0,37	0,0175	78,2

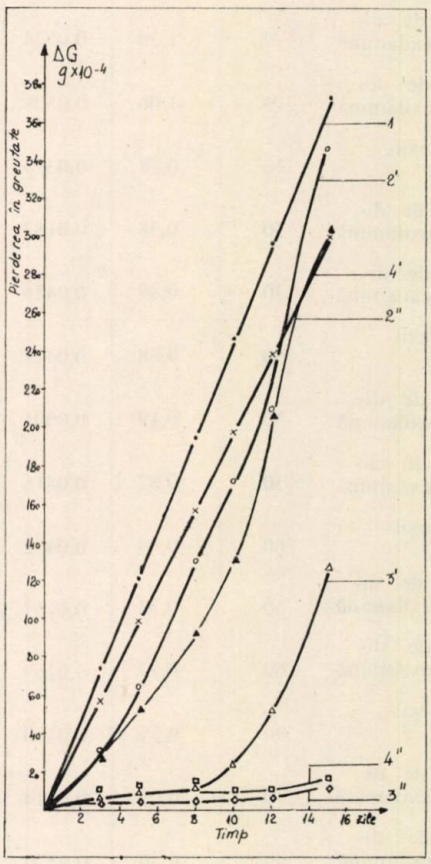
Datele privind pierderea în greutate rezultate pentru probele metalice introduse în soluții apoase de inhibitor cu concentrațiile de 3, 5, 6 și 9 g/m³ sînt prezentate în figura 2, a și b.

Pierderea în greutate a probelor metalice introduse în soluții apoase cu concentrațiile de 30, 50 60 și 90 g/m³ este indicată în figura 3, *a* și *b*.

Din aceste valori ale pierderii în greutate s-au calculat indicatorii privind viteza de coroziune și eficiența asigurată de substanțele testate. Acești indicatori au fost calculați pentru fiecare interval de timp, datele obținute după un interval de 15 zile de acțiune a substanțelor testate fiind prezentate în tabelul 2.



a



b

Fig. 3, *a* și *b*. Variația pierderii în greutate (ΔG), în funcție de timp, a probelor metalice introduse în soluții apoase de inhibitor cu diferite concentrații:
a — concentrația inhibitorului 30 g/m³ (curbele notate cu indicativul prim) și 50 g/m³ (curbele notate cu indicativul secund);
b — concentrația inhibitorului 60 g/m³ (curbele notate cu indicativul prim și concentrația inhibitorului 90 g/m³ (curbele notate cu indicativul secund);
1 — martor; *2* — diciclohexilamină; *3* — cromat de diciclohexilamină; *4* — fosfat de diciclohexilamină.

Tabelul 2

INDICELE GRAVIMETRIC DE COROZIUNE, INDICELE DE PENETRAȚIE ȘI EFICIENȚA INHIBITORILOR TESTAȚI DUPĂ UN INTERVAL DE 15 ZILE DE ACȚIUNE ÎN SOLUȚII APOASE DE DIFERITE CONCENTRAȚII

Tipul inhibitorului	Concentrația, g/m³	Indicele gravimetric, K, g/m²/zi	Indicele de penetrație, p, mm/an	Eficiența inhibitorului, %
Diciclohexilamina	3	0,97	0,0466	1,6
Cromat de diciclohexilamină	3	0,86	0,0413	11,5
Fosfat de diciclohexilamină	3	0,88	0,0423	8,4
Diciclohexilamina	5	0,92	0,0430	5,5
Cromat de diciclohexilamină	5	0,99	0,0476	27,8
Fosfat de diciclohexilamină	5	0,88	0,0415	8,8
Diciclohexilamină	6	0,90	0,0432	31,4
Cromat de diciclohexilamină	6	1,06	0,0508	22,8
Fosfat de diciclohexilamină	6	0,70	0,0336	29,0
Diciclohexilamină	9	1,18	0,0566	20,5
Cromat de diciclohexilamină	9	1,30	0,0624	5,6
Fosfat de diciclohexilamină	9	1,06	0,0508	20,7
Diciclohexilamină	30	0,78	0,0374	18,7
Cromat de diciclohexilamină	30	0,38	0,0182	59,8
Fosfat de diciclohexilamină	30	0,89	0,0426	8,9
Diciclohexilamina	50	0,88	0,0423	7,9
Cromat de diciclohexilamină	50	0,19	0,0091	79,8
Fosfat de diciclohexilamină	50	0,87	0,0416	13,0
Diciclohexilamină	60	0,90	0,0432	6,5
Cromat de diciclohexilamină	60	0,33	0,0157	66,5
Fosfat de diciclohexilamină	60	0,77	0,0369	19,2
Diciclohexilamină	90	0,79	0,0380	19,0
Cromat de diciclohexilamină	90	0,03	0,0014	97,0
Fosfat de diciclohexilamină	90	0,46	0,0320	94,8

Rezultate și discuții

Datele experimentale obținute în atmosferă corosivă ne arată că eficiența asigurată de inhibitori crește odată cu mărirea concentrației utilizate. Se observă, de asemenea că amina liberă manifestă o eficiență mai scăzută decît sărurile sale (curbele *2*, comparativ cu curbele *3* și *4*, indiferent de concentrația utilizată pentru testare). Acest lucru se poate explica într-o măsură oarecare prin faptul că amina liberă datorită electronilor săi neparticipanți de la atomul de azot este mai greu adsorbită pe suprafața metalică, fiind respinsă cu o anumită intensitate de banda de conducție a acesteia.

În toate cazurile de testare în atmosfere corosive, se observă că anionul cromat asigură o eficiență mai ridicată decît anionul fosfat (curbele *3* și *4* din fig. 1, *a* și *b* și datele din tabelul 1). Cromatul de diciclohexilamină, iar la concentrații mai ridicate chiar fosfatul, ating valori ale eficienței de peste 80%. Dacă se compară datele obținute pentru sărurile de diciclohexilamină cu cele indicate pentru același tip de săruri, dar derivate de la ciclohexilamină se observă că radicalul organic de tip diciclohexilamoniu asigură o protecție mai ridicată atunci cînd are grefat același tip de anion. Explicațiile referitoare la puterea de protecție superioară a anionului cromat comparativ cu anionul fosfat se găsesc într-o altă lucrare și constau în diferențele privind structura electronică a celor doi ioni și în caracteristicile lor chimice diferite.

În cazul încercărilor efectuate în soluții apoase de inhibitor la concentrații identice cu cele folosite în atmosferă corosivă, se observă că proprietățile de protecție sînt destul de scăzute. La concentrații foarte mici, curbele de pierdere în greutate obținute pentru substanțele testate însoțesc curba probei-martor (curba *1* comparată cu curbele *2*, *3* și *4* din figura 2, *a* și *b*). Cea mai eficientă protecție o manifestă fosfatul de diciclohexilamină (curbele 4, comparativ cu curbele *2* și *3* din fig. 2, *a* și *b*). De asemenea, diciclohexilamina manifestă într-o oarecare măsură proprietăți de protecție, acest lucru datorîndu-se în mare parte faptului că la diluții mari hidrolizează formînd cationul, care se adsoarbe cu mai mare ușurință pe suprafața metalului. Aceeași ordine de protecție se observă și în cazul sărurilor de ciclohexilamină cu diferența că derivații de diciclohexilamină și chiar amina ca atare asigură valori de protecție cu mult superioare.

În cazul utilizării unor soluții apoase de inhibitor cu concentrații de 30, 50, 60 și 90 g/m³ se observă că proprietățile de protecție sînt asemănătoare celor obținute în atmosfere corosive, deci sărurile de amine sînt inhibitori mai eficienți decît aminele libere. Dintre cei doi anioni utilizați se observă că cromatul asigură o eficiență mai ridicată decît fosfatul, deci la această concentrație reapare efectul oxidant, pasivator al ionului cromat, pe care l-am întîlnit și în cazul coroziunii din atmosferele agresive.

Concluzii

Testările efectuate conduc la următoarele date în ceea ce privește capacitatea de inhibiție pe care o pot asigura diciclohexilamina și sărurile sale de tip fosfat și cromat;

— substanțele utilizate în testările efectuate manifestă proprietăți de protecție atît în atmosfere agresive, cît și în medii lichide, cu condiția ca concentrația de substanță introdusă în mediul lichid să fie de 10 ori mai mare decît cea utilizată în atmosfere agresive;

— la concentrații mici de substanță utilizată în soluție apoasă nu se recomandă folosirea nici uneia din substanțele testate în această lucrare;

— dintre toate substanțele testate eficiența cea mai ridicată o manifestă cromatul de diciclohexilamină, indicat a se utiliza atît pentru protecția în atmosfere agresive, cît și pentru mediul corosiv apos, cu condiția de a se folosi la o concentrație de 10 ori mai mare.

Bibliografie

1. STROUD, E. G. și VERNON, W. H. J. Appl. Chem., **2**, nr. 3, 1953, p. 166.
2. MANTOVANI, G. Corrosion et Anticorrosion, **6**, nr. 7—8, 1958, p. 258.
3. MÜLLER, G. și SCHWABE, K. Chem Technik, **13**, nr. 5, 1961. p. 132.
4. BALEZIN, S. A. Uchenie zapiski Moskov Gosudart. Pedagog. inst. imeni Lenina, **99**, nr. 6, 1957, p. 127.
5. LUKONINA, T. I., JIGALOVA, K. A. și ROSENFELD, I. L. Zavodskaia Lab., **22**, nr. 16, 1956, p. 1 463.
6. PERSIANTSEVA, V. P., ROSENFELD, I. L., NOVIȚKAIA, M. A. AKIMOVA, T. I. și LABUTIN, A. L., Vestnic Techniceskoi i Ekonomiceskoi Informații, nr. 2, 1961, p. 68.
7. * * * Brevet R.S.R. nr. 76155, 1977.
8. LEVIN, S. Z., GHINTZBERG, S. A., DINNER, I. S. și KUCINȘKI, V. N. Symposium Internationale della Corrosione Ferrara, 1966, p. 765.
9. * * * Brevet S.U.A. nr. 3282838, 1967.
10. * * * Brevet S.U.A. nr. 3087966, 1967.
11. * * * Brevet Franța nr. 1426694, 1966.
12. * * * Brevet Franța nr. 1351395, 1965.
13. KUHU, M. Deutsche Farben Zeitschrift, **25**, nr. 6—8, 1971, p. 257.
14. * * * Brevet R.F.G. nr. 1142673, 1963.
15. BACKER, H. R., Ind. Eng. Chemie, **46**, nr. 12, 1954, p. 2592.
16. CIMETIERE, C., Chim. Mod., **4**, nr. 2, 1959, p. 30.
17. MANTOVANI, G. Diskusion Beitrag auf der Tagung Inhibitoren Ferrara, 1966.
18. FIAUD, GH., și TALBOT, J. Bulletin de la Societé Chimique de France, nr. 2, 1968, p. 528.
19. * * * STAS nr. 7294—65 și nr. 6976—67, Standarde generale grupa U 25.
20. RANEY, M. W. Corrosion Inhibitors Manufacture and Technology 1976, p. 86.

* * *

brevet

PROCEDEU DE OBȚINERE A MORDENITULUI SINTETIC CRISTALIN
BREVET R.S.R. Nr. 62707

Invenția se referă la un procedeu de obținere a mordenitului sintetic cristalin, prin tratarea sub presiune a turtei umede de aluminosilicat de sodiu amorf.

Conform invenției, precipitatul de aluminosilicat de sodiu cu o umiditate de 75—80% se aduce în suspensie cu apă, după care se supune cristalizării timp de 4 ore la temperatura de 215—265°C și presiune 20—25 at.

Mordenitul posedă o structură foarte stabilă din punct de vedere termic putînd fi supus la tratamente termice pînă la 800°C, de asemenea, el rezistă la acizi și poate fi astfel schimbat în zeolit acid avînd proprietăți catalitice.

Procedeul prezintă avantajele:

— folosind turtă umedă de aluminosilicat de sodiu amorf, timpul de cristalizare se reduce cu circa 45% față de timpul de cristalizare, în cazul folosirii aluminosilicatului de sodiu pulbere uscată.

— economii de energie la faza de cristalizare prin scurtarea timpului de cristalizare.

Dosar nr.: 80 147 Int. Cl²: C 01 B 33/28
Data înregistrării: 08.10.1974
Data publicării: 26.11.1977

Titular: Institutul de cercetări și proiectări tehnologice pentru rafinării și instalații petrochimice, Ploiești.

LORANT DARADICS

Studiul structurii substanțelor tensioactive prin piroliză și cromatografie în fază gazoasă

II. Tensidele neionogene și anionactive

D. C. 661. 185: 543. 544. 25

The acid pyrolisis of the non-ionogenous and anion-active tensides in a "Curie-point" pyroliser and the analysis of the scission products by gas-chromatography are discussed. The following non-ionogenous and anion-active tensides have been studied: the fat etoxylated and/or propoxylated alcohols, the etoxylated alkylphenols, the alkylsulphates, the alkylphosphates, the ethersulphates, the etherphosphates, the alkansulphonates, the alkylbenzenesulphonates, the alkylnaphtalene sulphonates and the sulphosuccinates. For separating the scission products there has been used a column of 150 × 0.4 cm, having a filling of silanised G Chromosorb 80/100 mesh with 10% of polymer SE-30 methylsilicon polymer, the pyrolisis temperature being 480°C. As a reaction medium there has been used H_3PO_4 and/or P_2O_5.

În analiza tensidelor, cromatografia în fază gazoasă s-a folosit în general la analiza substanțelor anionactive de tip alcooli grași sulfatați (alchilsulfați) și alcooli grași etoxilați sulfatați (etersulfați) respectiv la produse neionogene de tip alcooli grași polietoxilați [1], pentru a se obține date calitative și cantitative despre structura și compoziția părților hidrofobe. Această metodă de analiză însă a presupus transformarea alchilsulfaților, etersulfaților și alcoolilor polietoxilați în produse volatile (alcooli grași, alcooli grași etoxilați, esteri de tip acetați [2] și trimetilsilanici [3] sau ioduri de alchili) prin procedee chimice laborioase: hidroliza acidă, esterificări, scindare cu acid iodhidric, etc.

În cazul tensidelor anionactive de tip sulfonați (alcansulfonați, alchilarilsulfonați) care conțin grupări sulfonice legate prin legături foarte tari de tip C — S, metodele de scindare obișnuite nu sînt aplicabile.

Folosirea procedeului de analiză prin piroliză și cromatografie în fază gazoasă, permite analiza acestor compuși, fără transformări anterioare, prin descompunerea termică sau acidă a lor într-un pirolizator, urmată de separarea și identificarea produselor de piroliză cu ajutorul cromatografiei în fază gazoasă [4—5].

Din datele cromatografice astfel obținute se pot trage concluzii calitative și cantitative despre structura părților hidrofobe. În cazul alchilarilsulfonatelor se pot obține date valoroase despre scheletul alchilarilic iar în cazul produselor etoxilate sau etoxilate și propoxilate printr-o singură analiză se pot determina calitativ și cantitativ atît părțile hidrofobe, cît și părțile hidrofile, mai exact proporția oxid de etilenă / oxid de propilenă.

În această lucrare s-au studiat prin piroliză și cromatografie în fază gazoasă următoarele substanțe tensioactive: alcooli grași etoxilați și / sau propoxilați, alchilfenoli etoxilați, alcooli grași sulfatați (alchilsulfați), alcooli grași fosfatați (alchilfosfați), alcooli grași etoxilați sulfatați (etersulfați), alcooli grași etoxilați fosfatați (eterfosfați), alcansulfonați, alchilbenzensulfonați, alchilnaftalinsulfonați, monoestersulfosuccinați și diestersulfosuccinați.

S-a lucrat cu un cromatograf de gaze Pye 104, înzestrat cu un pirolizator de „punct Curie" și detector de ionizare în flacără.

Partea experimentală

Descompunerea termică sau acidă (H_3PO_4 sau P_2O_5) a tensidelor neionogene sau anionactivă s-a făcut în pirolizatorul de „punct Curie" la temperatura de 480° C, iar produsele de scindare în continuare s-au separat pe o coloană cromatografică avînd dimensiunile de 150 × 0,4 cm, și ca umplutură Chromosor G silanizat 80/100 mesh cu 10% metilsilicon — polimer SE — 30 (Carlo Erba) [7].

Identificarea calitativă a produselor de piroliză s-a făcut prin compararea volumelor lor de retenție cu volumele de retenție ale unor etaloane pure și prin cromatografie în fază gazoasă preparativă-spectroscopie de infraroșu.

În funcție de tipul substanței tensioactive respectiv de volatilitatea produselor de piroliză s-a lucrat prin programare de temperatură între 40—280 °C, cu diferiți gradienți de temperatură.

Tensidele neionogene

S-a studiat piroliza alcoolilor grași etoxilați, alcoolilor grași etoxilați-propoxilați, nonilfenolului etoxilat, izooctilfenolului etoxilat, acizilor grași etoxilați.

Produsul de studiat s-a amestecat cu P_2O_5 pînă cînd s-a format o pastă groasă. Dacă produsul a fost solid, la început s-a dizolvat la cald în acid fosforic (circa 80—90%) după care s-a adăugat P_2O_5

pînă la formarea unei paste groase. Din această pastă s-au pus cîteva miligrame pe firul pirolizatorului de „punct Curie" și s-a efectuat piroliza la 480° C.

În cazul acizilor grași etoxilați, din cauza decarboxilării necontrolate nu s-au putut trage concluzii exacte referitoare la descompunerea produsului, deoarece au luat naștere multe produse de descompunere, printre altele CH_4 și H_2 [8].

Alcooli grași etoxilați și / sau propoxilați

$C_nH_{2n+1}O(C_2H_4O)_nH$ și $C_nH_{2n+1}O(C_2H_4O)_x(C_3H_6O)_yH$

La piroliza acidă (P_2O_5) a alcoolilor grași etoxilați și / sau propoxilați părțile hidrofobe se transformă prin eliminare de apă în olefine, avînd aceeași distribuție de lanț de hidrocarbonat ca și în alcoolii inițiali.

Din lanțul polietoxi și polipropoxi rezultă ca fragmente de bază aldehidă acetică, respectiv, aldehidă propionică și diferite tipuri de dioxani [9, 10]. Formarea 1, 4-dioxanului și 2-metil-1,3-dioxanului

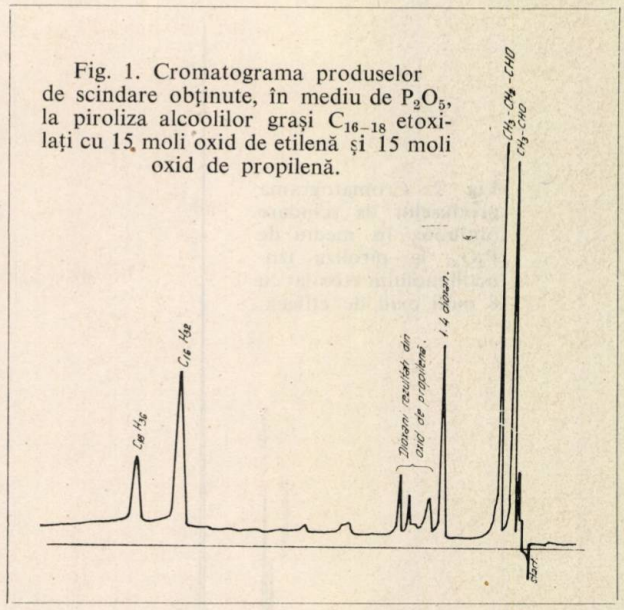
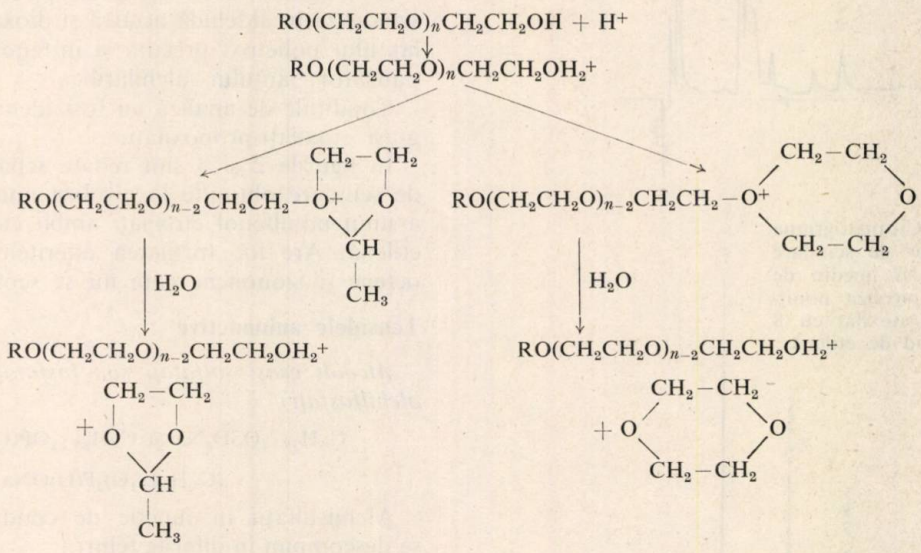


Fig. 1. Cromatograma produselor de scindare obținute, în mediu de P_2O_5, la piroliza alcoolilor grași C_{16-18} etoxilați cu 15 moli oxid de etilenă și 15 moli oxid de propilenă.



din lanțul polietoxi, în cazul unei catalize acide, are loc după schema de mai sus [11].

În figura 1 este redată separarea produselor de scindare a unui alcool gras C_{16-18} (65% C_{16} și 35% C_{18}) etoxilat cu 15 moli oxid de etilenă și cu 15 moli oxid de propilenă. Prin evaluarea cantitativă a picurilor cu metoda normării interne [1] se poate determina gradul de etoxilare (n_{EO}) și propoxilare (n_{PO}).

$$n_{EO} = \frac{\%\,EO \times M}{(100 - \%\,EO - \%\,PO) \times 44}$$

$$n_{PO} = \frac{\%\,PO \times M}{(100 - \%\,EO - \%\,PO) \times 58}$$

Tabelul 1

DATELE PRIVIND ANALIZA UNOR ALCOOLI GRAȘI C_{16-18} ETOXILAȚI ȘI PROPOXILAȚI OBȚINUȚI PRIN PIROLIZĂ ȘI CROMATOGRAFIE ÎN FAZĂ GAZOASĂ

Nr. crt.	Formula produsului pe baza sintezei	*EO*, %	*PO*, %	$C_{16}H_{33}OH$, %	$C_{18}H_{37}OH$, %	n_{EO}	n_{PO}
1	$C_{16-18}H_{33-37}O(C_2H_4O)_{15}(C_3H_6O)_5H$	52,0	27,1	13,90	7,00	14,5	5,7
2	$C_{16-18}H_{33-37}O(C_2H_4O)_{15}(C_3H_6O)_{10}H$	42,0	38,8	12,30	6,90	12,8	9,0
3	$C_{16-18}H_{33-37}O(C_2H_4O)_{15}(C_3H_6O)_{15}H$	36,6	48,3	9,46	5,62	14,1	14,2
4	$C_{16-18}H_{33-37}O(C_2H_4O)_{15}(C_3H_6O)_{29}H$	28,0	60,0	5,85	6,18	13,6	22,0
5	$C_{16-18}H_{33-37}O(C_2H_4O)_6H$	51,2	—	30,4	18,3	5,9	—
6	$C_{16-18}H_{33-37}O(C_2H_4O)_9H$	61,2	—	24,2	14,6	9,0	—
7	$C_{16-18}H_{33-37}O(C_2H_4O)_{12}H$	68,0	—	20,2	11,8	12,2	—
8	$C_{16-18}H_{33-37}O(C_2H_4O)_{20}H$	78,5	—	13,9	7,6	20,8	—

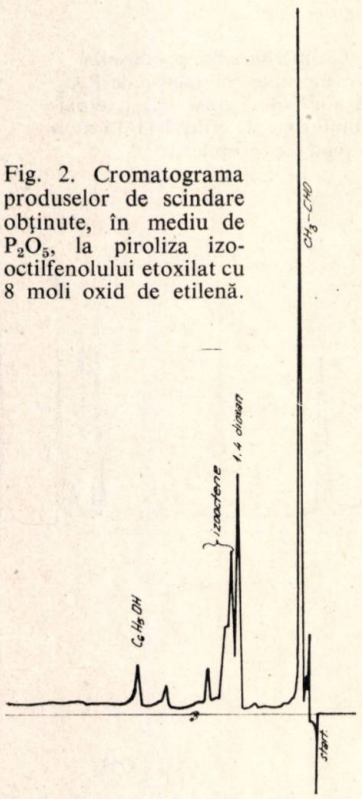


Fig. 2. Cromatograma produselor de scindare obținute, în mediu de P_2O_5, la piroliza izooctilfenolului etoxilat cu 8 moli oxid de etilenă.

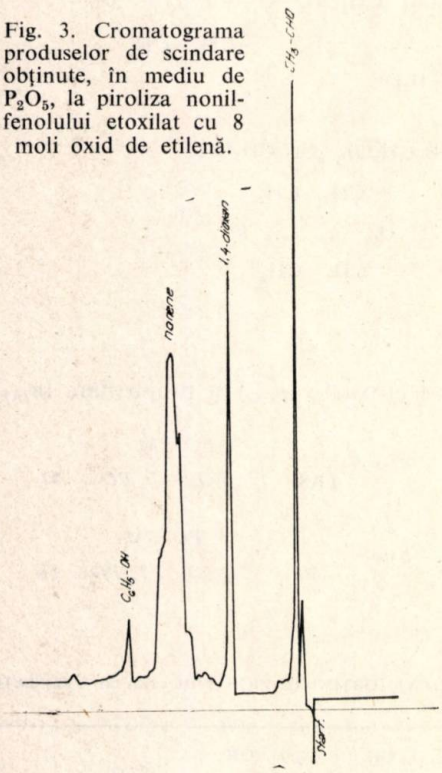


Fig. 3. Cromatograma produselor de scindare obținute, în mediu de P_2O_5, la piroliza nonilfenolului etoxilat cu 8 moli oxid de etilenă.

unde:

% *EO*	reprezintă	procente de oxid de etilenă;
% *PO*	—	procente de oxid de propilenă;
M	—	masa moleculară a alcoolului gras folosit la alcoxilare.

Condițiile de analiză:

— temperatură de piroliză	480°C
— timp de piroliză	5 s
— temperatura coloanei	40—280°C, cu programare de temperatură de 24°C/min
— debit azot	100 ml/min
— debit hidrogen	46 ml/min
— debit aer	300 ml/min

În tabelul 1 sînt redate rezultatele analitice obținute prin această metodă pentru unele produse pe bază de alcooli grași C_{16-18} etoxilați și propoxilați, cu diferite grade de etoxilare și propoxilare. Rezultatele obținute sînt în bună concordanță cu compoziția produselor presupuse pe baza sintezei.

Alchilfenoli etoxilați

$$C_nH_{2n+1}-C_6H_4-O(C_2H_4O)_nH$$

Alchilfenolii etoxilați prin piroliză cu P_2O_5 se scindează în aldehidă acetică și dioxan corespunzător lanțului polietoxi precum și în fenol și olefine corespunzător lanțului alchilarilic.

Condițiile de analiză au fost identice ca la alcoolii grași etoxilați-propoxilați.

În figurile 2 și 3 sînt redate separarea produselor de scindare obținute la piroliza unui izooctilfenol și a unui nonilfenol etoxilați ambii cu 8 moli oxid de etilenă. Are loc formarea diferitelor tipuri de izooctene și izononene care nu se separă net între ele.

Tensidele anionactive

Alcooli grași sulfatați sau fosfatați (alchilsulfați și alchilfosfați)

$$C_nH_{2n+1}OSO_3Na \text{ și } C_nH_{2n+1}OP(O)(ONa)_2 \text{ și}$$

$$(C_nH_{2n+1}O)_2P(O)ONa$$

Alchilsulfații în funcție de condițiile de piroliză se descompun în diferite feluri.

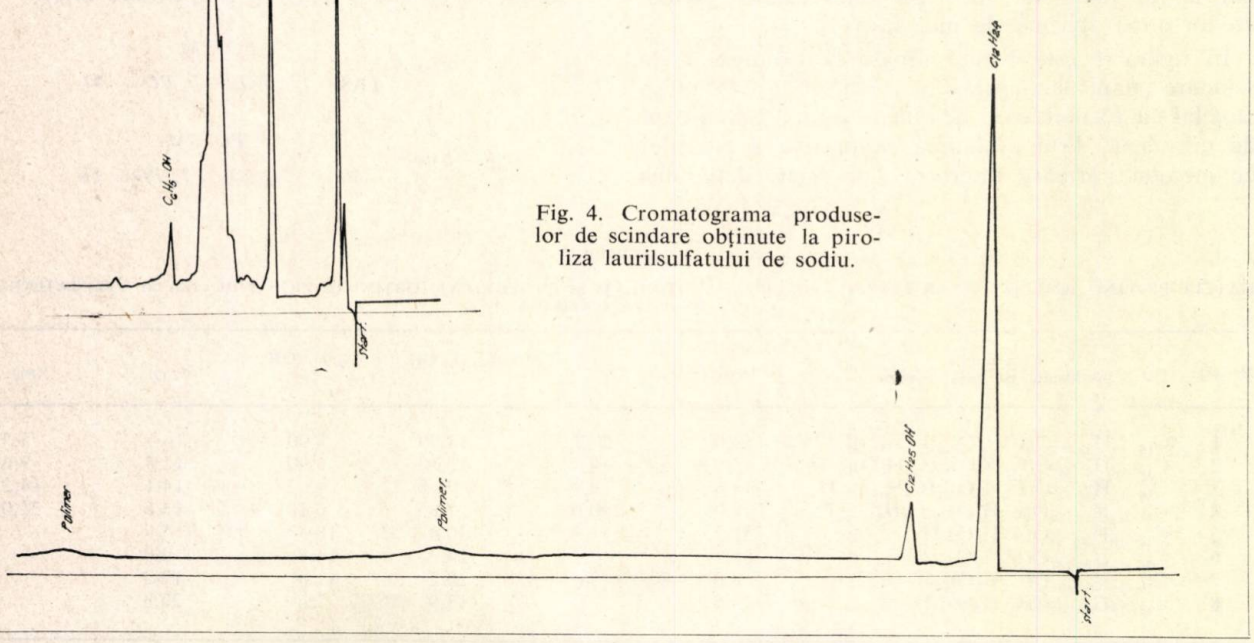


Fig. 4. Cromatograma produselor de scindare obținute la piroliza laurilsulfatului de sodiu.

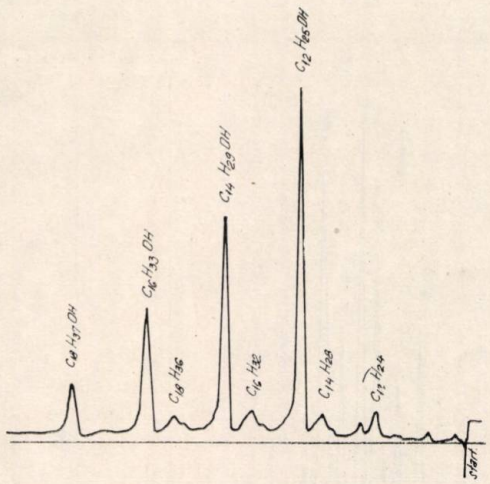


Fig. 5. Cromatograma produselor de scindare obținute, în mediu de H_3PO_4 50%, la piroliza alchilsulfaților de C_{12-18}.

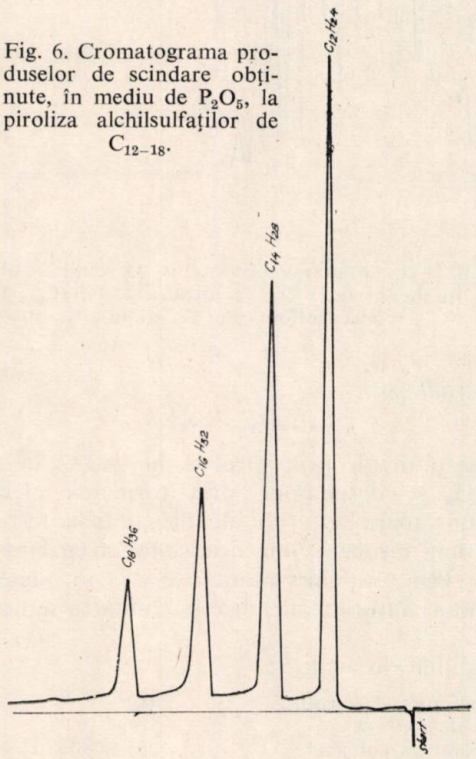


Fig. 6. Cromatograma produselor de scindare obținute, în mediu de P_2O_5, la piroliza alchilsulfaților de C_{12-18}.

În cazul unei pirolize la 480°C fără adaos de H_3PO_4 sau P_2O_5 are loc o descompunere necontrolată prin formare de olefine, alcooli grași și produse de tip polimeri necunoscuți. În figura 4 este redată descompunerea laurilsulfatului de sodiu la 480°C.

Folosind H_3PO_4 în jur de 50%, ca mediu de reacție, descompunerea este dirijată, prin reacție de hidroliză, spre formarea în cantități mai mari a alcoolilor grași, formarea olefinelor fiind mult restrînsă. În figura 5 este redată piroliza la 480° C a unui amestec de alchilsulfați obținuți din alcooli grași C_{12-18}, folosind H_3PO_4 50% ca mediu de reacție.

Prin folosirea P_2O_5 ca mediu de reacție, se formează numai olefine. În figura 6 este redată piroliza aceluiași amestec de alchilsulfați ($C_{12—18}$) ca mai sus, folosind ca mediu de reacție P_2O_5.

Alchilfosfații în mediu de P_2O_5 se descompun tot prin formare de olefine ca și alchilsulfații.

Condițiile de analiză:

— temperatură de piroliză	480°C
— timp de piroliză	2—5 s
— temperatura coloanei	155—280°C cu programare de temperatură de 12°C/min

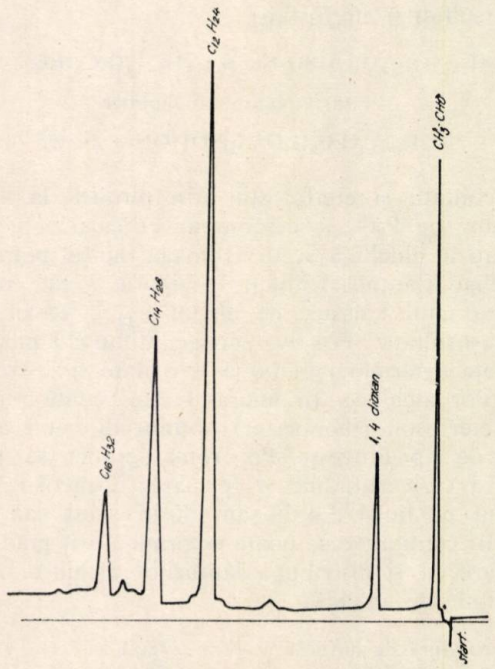


Fig. 7. Cromatograma produselor de scindare obținute, în mediu de P_2O_5, la piroliza alcoolului gras C_{12-14} etoxilat cu 3 moli și sulfatat.

Fig. 8. Cromatograma produselor de scindare obținute, în mediu de P_2O_5, la piroliza alcoolilor grași C_{8-20} etoxilați cu 3 moli și fosfatați.

– debit azot	100 ml/min
– debit hidrogen	46 ml/min
– debit aer	300 ml/min

Prin evaluări cantitative, se poate determina distribuția lanțurilor alchilice și greutatea moleculară medie.

Alcooli grași etoxilați sulfatați sau fosfatați (etersulfați și eterfosfați)

$C_nH_{2n+1}O(C_2H_4O)_nSO_3Na$ și $C_nH_{2n+1}O(C_2H_4O)_n$ – $-P(O)(ONa)_2$ monoester

$[C_nH_{2n+1}O(C_2H_4O)_n]_2P(O)(ONa)$ diester

Etersulfații și eterfosfații prin piroliză la 480°C în mediu de P_2O_5 se descompun ca și alcoolii grași etoxilați în aldehidă acetică, dioxan (lanțul polietoxi) și olefine (lanțul alchilic). În figura 7 este redată piroliza unui amestec de alcool C_{12-16} etoxilat cu 3 moli și sulfatat. Prin evaluarea cantitativă a picurilor se poate determina gradul de etoxilare și distribuția lanțurilor alchilice. În figura 8 este redată piroliza unui eterfosfat (monoester) obținut dintr-un alcool C_{8-20} de tip Borzești. Pe cromatogramă se poate observa cu certitudine și formarea 2-metil-1,3-dioxanului pe lîngă 1,4-dioxan. Și în acest caz prin evaluări cantitative se poate determina atît gradul de etoxilare cît și distribuția lanțurilor alchilice.

Condițiile de analiză:

– temperatură de piroliză	480°C
– timp de piroliză	5 s
– temperatura coloanei	60–280°C cu programare de temperatură de 24°C/min
– debit azot	100 ml/min
– debit hidrogen	46 ml/min
– debit aer	300 ml/min

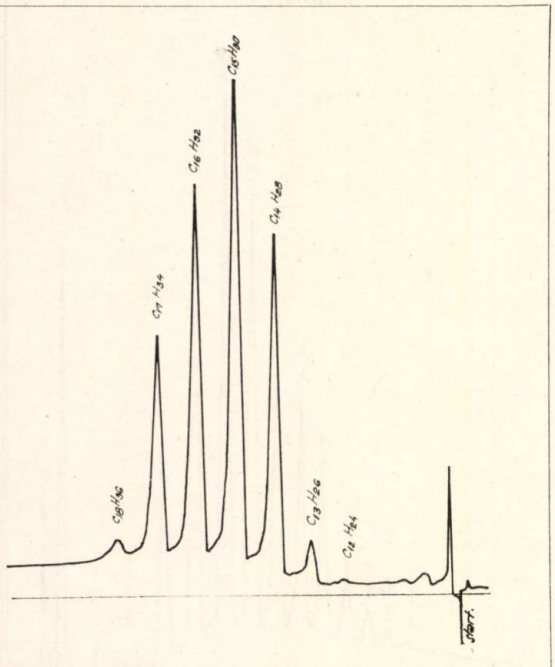


Fig. 9. Cromatograma produselor de scindare obținute, în mediu de P_2O_5, la piroliza alcan (C_{12-18})–sulfonatului de sodiu.

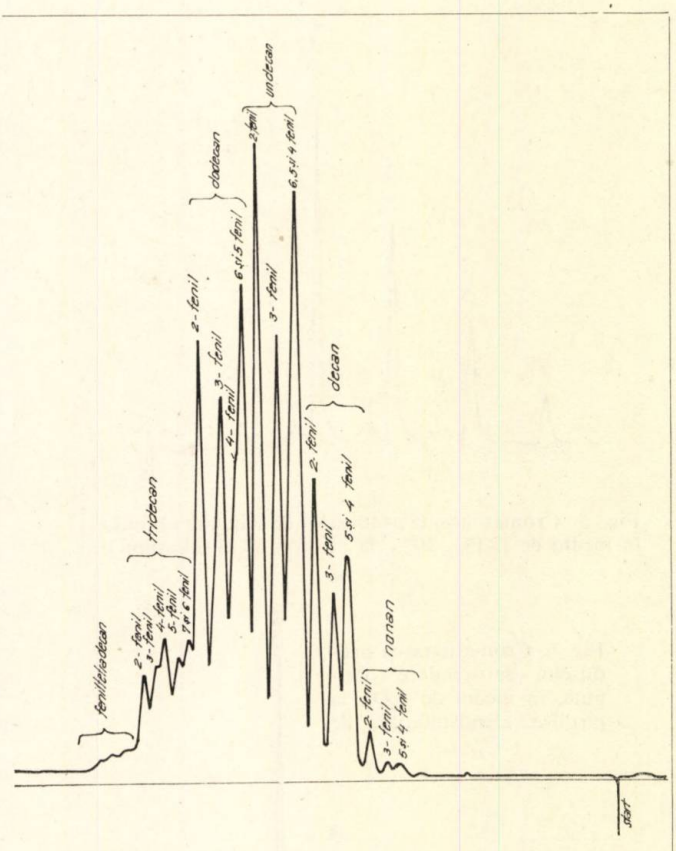


Fig. 10. Cromatograma produselor de scindare obținute, în mediu de P_2O_5, la piroliza alchil (C_{9-13}) – benzensulfonatului de sodiu.

Alcansulfonații

$C_nH_{2n+1}-SO_3Na$

Alcansulfonații prin piroliză la 480°C în mediu de P_2O_5 se descompun prin formarea olefinelor, corespunzătoare lanțurilor alchilice inițiale. În figura 9 este redată piroliza unui alcansulfonat cu lanț alchil C_{12-18}. Prin evaluări cantitative se pot determina distribuția lanțurilor alchilice și greutatea moleculară medie.

Condițiile de analiză:

– temperatura de piroliză	480°C
– timp de piroliză	5 s
– temperatura coloanei	155–280°C cu programare de temperatură de 12°C/min
– debit azot	46 ml/min
– debit hidrogen	46 ml/min
– debit aer	300 ml/min

Alchilbenzensulfonații

$C_nH_{2n+1}-C_6H_4-SO_3Na$

În cazul pirolizei alchilbenzensulfonaților la 480°C în mediu de P_2O_5, se formează amestecul de alchilbenzeni inițiali.

Alchilbenzenul, destinat industriei detergenților, se obține industrial prin alchilarea benzenului cu 1-alchene de C_{9-13} în prezența catalizatorilor de HF, $AlCl_3$ sau chiar H_2SO_4. În timpul alchilării au loc izomerizări formînd, în funcție de tipul catalizatorului folosit, fenilalcani secundari în diferite proporții. În tabelul 2 este redată distribuția izomerilor în cazul fenildodecanului [12].

Tabelul 2

DISTRIBUȚIA IZOMERILOR LA FENILDODECAN, % gr

Nr. crt.	Izomeri de fenildodecan	Catalizator		
		HF	$AlCl_3$	H_2SO_4
1	1-fenildodecan	0	0	0
2	2-fenildodecan	20	32	41
3	3-fenildodecan	17	22	20
4	4-fenildodecan	16	16	13
5	5-fenildodecan	23	15	13
6	6-fenildodecan	24	15	13

Cromatograma din figura 10 redă separarea izomerilor de fenilalcani rezultați în urma pirolizei la 480°C, în mediu de P_2O_5, a unui alchilbenzensulfonat obținut prin sulfonarea cu SO_3 gazos a unui alchilbenzen, care la rîndul lui a fost obținut prin reacția 1-alchenelor de C_{9-13} cu benzen în prezența catalizatorului de $AlCl_3$.

Condițiile de analiză:

– temperatura de piroliză	480°C
– timp de piroliză	5 s
– temperatura coloanei	150–280°C cu programare de temperatură de 8°C/min
– debit azot	46 ml/min
– debit hidrogen	46 ml/min
– debit aer	300 ml/min

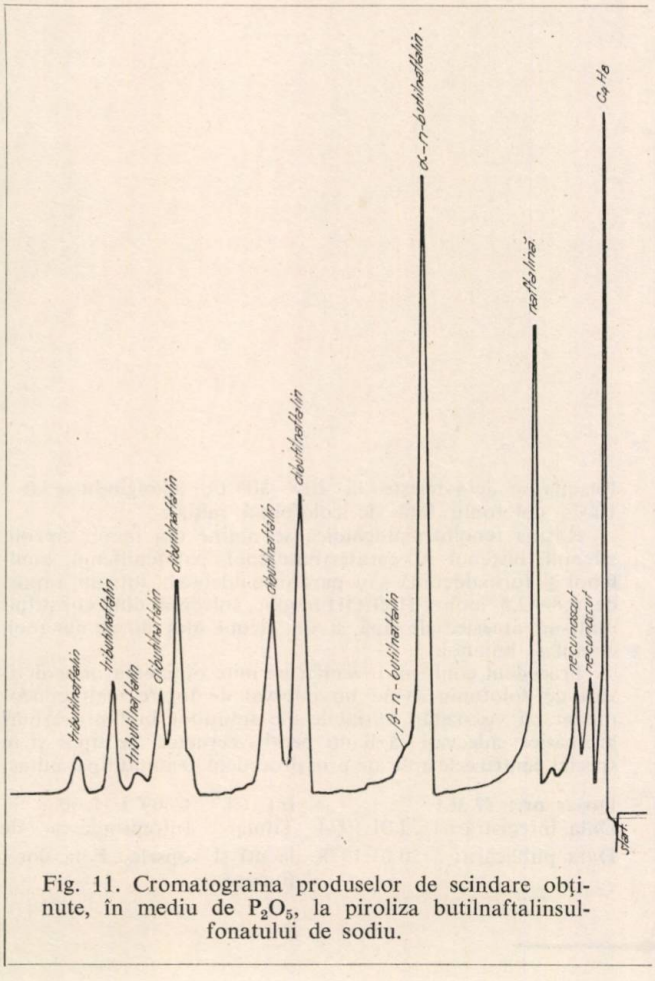


Fig. 11. Cromatograma produselor de scindare obținute, în mediu de P_2O_5, la piroliza butilnaftalinsulfonatului de sodiu.

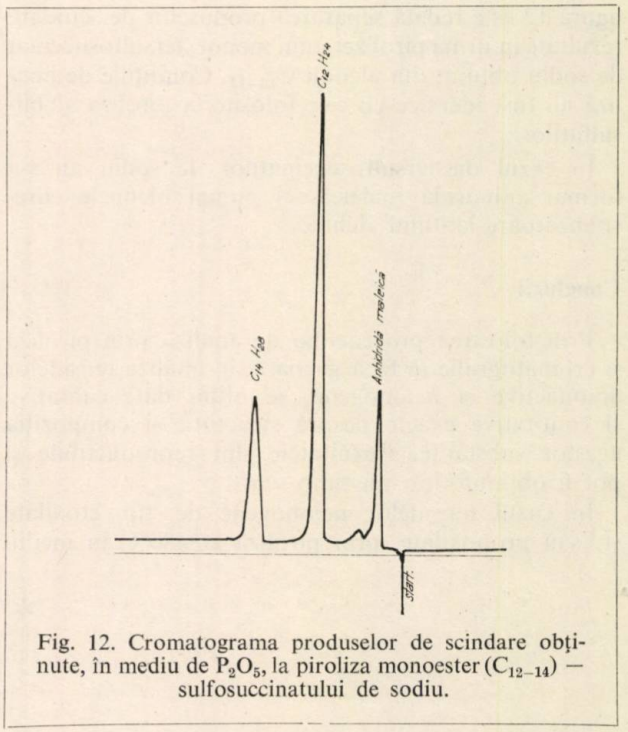


Fig. 12. Cromatograma produselor de scindare obținute, în mediu de P_2O_5, la piroliza monoester (C_{12-14}) – sulfosuccinatului de sodiu.

O separare mai netă a izomerilor se poate realiza cu o coloană capilară de dimensiunile 40—60 m × 0,25—0,5 mm, avînd ca fază staționară uleiuri siliconice, Apieson L, gumă siliconică SE — 30 etc., la temperatura de 150—160°C [4, 13]. Aceste coloane nu au stat la dispoziția autorului. Prin evaluări cantitative se poate determina masa moleculară medie a alchilbenzensulfonatului.

Alchilnaftalinsulfonații

A fost supus pirolizei la 480°C, în prezența P_2O_5, butilnaftalinsulfonatul de sodiu, obținut prin reacția butanolului (2 moli) cu naftalină (1 mol), folosind ca agent de sulfonare și catalizator, oleum.

Scindarea are loc ca și la alchilbenzensulfonați.

Cromatograma din figura 11 arată că butilnaftalinsulfonatul tehnic obținut în condițiile arătate este compus din diferiți izomeri ai mono,-di- și tributilnaftalinsulfonaților.

Condițiile de analiză:

– temperatura de piroliză	480°C
– timp de piroliză	5 s
– temperatura coloanei	180–280°C cu programare de temperatură de 8°C/min
– debi azot	46 ml/min
– debit hidrogen	46 ml/min
– debit aer	300 ml/min

Sulfosuccinații (mono- și diesteri)

$$C_nH_{2n+1}OOC-CH_2-\underset{\displaystyle SO_3Na}{\underset{|}{CH}}-COONa \text{ și}$$

$$C_nH_{2n+1}OOC-CH_2-\underset{\displaystyle SO_3Na}{\underset{|}{CH}}-COOC_nH_{2n+1}$$

Monoestersulfosuccinații de sodiu prin piroliză cu P_2O_5 la 480°C, se scindează în anhidridă maleică și olefinele corespunzătoare lanțului alchilic. În

figura 12 este redată separarea produselor de scindare rezultate în urma pirolizei unui monoestersulfosuccinat de sodiu obținut din alcooli C_{12-14}. Condițiile de analiză au fost identice cu cele folosite la piroliza alchilsulfaților.

În cazul diestersulfosuccinaților de sodiu nu s-a format anhidridă maleică, ci numai olefinele corespunzătoare lanțului alchilic.

Concluzii

Prin folosirea procedeului de analiză prin piroliză și cromatografie în fază gazoasă, în analiza tensidelor anionactive și neionogene, se obțin date calitative și cantitative exacte despre structura și compoziția acestor substanțe. Rezultatele sînt reproductibile și pot fi obținute într-un timp scurt.

În cazul tensidelor neionogene de tip etoxilate și / sau propoxilate, prin piroliză la 480°C în mediu de P_2O_5, se obțin date exacte atît despre gradul de etoxilare respectiv propoxilare cît și despre felul și distribuția lanțurilor alchilice.

În cazul tensidelor anionactive se obțin date cantitative și calitative despre structura și compoziția părților hidrofobe respectiv despre materiile prime din care au fost sintetizate.

Bibliografie

1. DARADICS, L., Rev. Chim., **25**, 1974, p. 845.
2. PUSCHMANN, H., Tenside, nr. 5, 1968, p. 207.
3. TÖRNGUIST, J., Acta Chem. Scand., **20**, 1966, p. 572.
4. DENIG, R., Tenside, nr. 2, 1973, p. 59.
5. LEWW, H. L., J. Amer. Chem. Oil Soc., **44**, 1966, p. 359.
6. DENIG, R., Fette, Seifen, Anstrichmittel, **76**, 1974, p. 412.
7. DARADICS, L. Rev. Chim. **29**, nr. 3, 1978, p. 268.
8. NENIȚESCU, C. D., Chimie Organică, Ed. didactică și pedagogică, București, 1974, p. 748.
9. STEAD, J. B., Analytic Chem., **36**, 1946, p. 1345.
10. KUDAWARA, T., J. Soc. Chem. Ind. Japan, **68**, 1965, p. 2133.
11. SCHICK, J. M., Nonionic Surfactants, Marcel Dekker, Inc., N—Y, 1967, p. 28.
12. OLSON, A. C., Industrial and Engineering Chemistry, **52**, 1960, p. 833.
13. * * * Prospect MARLICAN, firma HÜLS (R.F.G.), 1970, p. 6.

* * *

brevet

PROCEDEU DE OBȚINERE A UNOR DERIVAȚI DE COLOFONIU PENTRU CERNELURI TIPOGRAFICE
BREVET R.S.R. Nr. 62952

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor derivați de colofoniu utilizați pentru fabricarea cernelurilor tipografice și în special pentru cele utilizate în tiparul adînc.

Procedeul constă în modificarea colofoniului cu acizi dicarboxilici α, ß nesaturați sau anhidridele lor, aleși dintre acizii: fumaric, maleic, itaconic, citraconic, citric sau amestecuri ale acestora într-un raport acid : colofoniu de 0,1—0,9, după care se dizolvă într-un solvent organic ales dintre: benzen, toluen, nafta, benzină sau amestecuri ale acestora în proporție de 1—30%, se amestecă cu 10—60% în greutate rășină fenolformaldehidică față de colofoniu, la o temperatură de maximum 150°C și se adaugă calciu sau zinc sub formă de oxizi, hidroxizi sau săruri, într-un raport molar de 0,1—1 mol. Ca sau Zn la 1 mol colofoniu. Reacția se desăvîrșește la 200—300°C, adăugîndu-se 0—100% colofoniu față de colofoniul inițial.

Rășina fenolformaldehidică se obține din fenol, crezoli, xilenoli, bisfenol A, paraterțbutilfenol, parafenilfenol, amilfenol și formaldehidă sau paraformaldehidă, într-un raport de o,8—2,5 moli CH_2O/OH fenolic, solventul fiind constituit dintr-un amestec de apă și un alcool ales dintre metanol, etanol și butanol.

Procedeul conform invenției permite obținerea unor derivați de colofoniu avînd un interval de topire înalt concomitent cu viscozități variabile ale soluțiilor în hidrocarburi aromatice, adecvați ca lianți pentru cerneluri de tipar și în special pentru cele aplicate prin procedeul denumit tipar adînc.

Dosar nr.: 77 361 Int. Cl.[2]: C 09 F 1/00
Data înregistrării: 22.01.1974 Titular: Întreprinderea de
Data publicării: 30.01.1978 lacuri și vopsele „Policolor", București

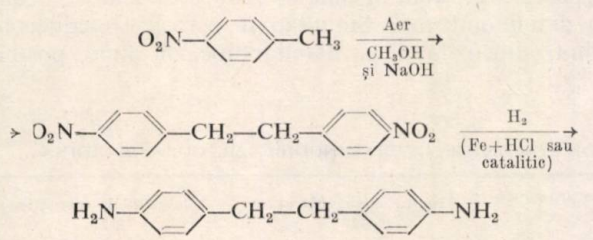
ALLA BARBĂLATĂ
GHEORGHE STOICA
ADRIAN CARACULACU
SILVIA IDRICEANU

Analiza diaminodibenzilului prin cromatografie în strat subțire

D.C. 547.554:543.544

The described analytical method allows the quantitative determination of 4,4'-dibenzyldiamine in its raw products by thin-layer chromatographic separation followed by photocolorimetric measurements. The majority of the contained impurities was identified by the correlation of the chromatographic results with IR spectra and syntheses of models.

Diaminodibenzilul utilizat ca produs intermediar în industria polimerilor, se obține prin reducerea 4,4'-dinitrodibenzilului, care la rîndul său rezultă din cuplarea oxidativă a *p*-nitrotoluenului în medii metanolice alcaline [1—3]:



În funcție de metodele și de condițiile în care s realizează atît faza de cuplare oxidativă, cît și cea de reducere, 4-4'-diaminodibenzilul conține diverși produși secundari care au o influență negativă în utilizările sale ulterioare. Aceste impurități conțin grupe aminice și nu pot fi evidențiate prin dozarea conținutului total de amine prin metoda cunoscută cu acid percloric în mediu de acid acetic glacial [4]. De asemenea nici prin spectroscopia în IR nu s-au putut evidenția și identifica toate impuritățile din diaminodibenzil.

Scopul acestei lucrări este de a elabora o metodă calitativă și cantitativă pentru analiza 4,4'-diaminodibenzilului, produs tehnic, prin folosirea cromatografiei în strat subțire. În literatura de specialitate lipsesc datele privitoare la analiza diaminodibenzilului. Se cunosc metode cromatografice aplicate la alte amine și amestecuri de amine aromatice [5—9], dar metodele sînt specifice de la caz la caz datorită naturii diferite a impurităților. Acest fapt impune stabilirea unei metode analitice specifice fiecărui caz.

Identificarea calitativă a impurităților

S-a analizat diaminodibenzilul obținut prin reducerea dinitrodibenzilului prin metoda Béchamp (*A*) și prin metode de reducere catalitică (*B*, *C* și *D*). În figurile 1 și 2 sînt prezentate cromatogramele celor patru produse tehnice analizate *A*, *B*, *C* și *D* și respectiv a unor substanțe model utilizate pentru identificarea spoturilor. Identificarea fiecărui spot din cromatogramă s-a făcut fie cu ajutorul substanțelor etalon, fie prin prelevarea stratului de silicagel care conține spotul respectiv, extragerea substanței cu metanol și analizarea sa. Folosind metoda cromatografiei în strat subțire corelată cu alte informații ca spectre în IR și sinteze de modele, s-a reușit identificarea majorității spoturilor de pe cromatogramele produselor analizate.

Vizualizarea cromatogramelor s-a făcut cu diferiți reactivi. Cu reactiv Erlich (1% *p*-dimetilaminobenzaldehidă în etanol cu HCl), s-au putut vizualiza numai compușii care au grupări aminice primare, spoturile au culori de la galben la mușchi cu excepția 4,4'-diaminostilbenului care este roșu intens. În cazul folosirii reactivului cu fericianură de potasiu și $FeCl_3$, pe lîngă aminele primare s-au vizualizat și compușii

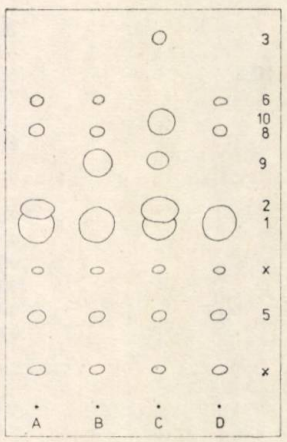


Fig. 1. Cromatogramele diaminodibenzilului tehnic obținut în diverse condiții. Numerele reprezintă componenții conform figurii 2:

A — Diaminodibenzil obținut prin metoda Béchamp; *B* — și *D* — Diaminodibenzil obținut prin reducere catalitică; *C* — Diaminodibenzil obținut prin reducere catalitică incompletă.

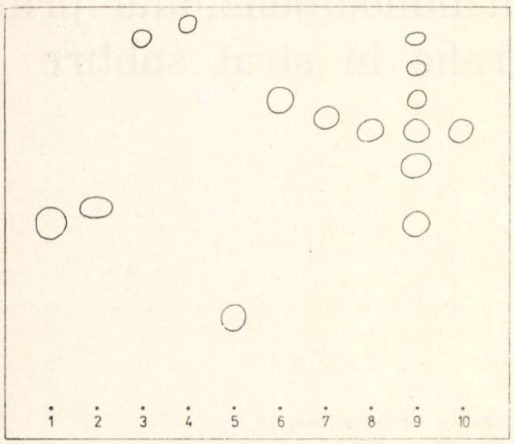


Fig. 2. Cromatogramele diverselor etaloane de produse care se găsesc în diaminodibenzil ca impurităţi: *1* — diaminodibenzil; *2* — diaminostilben; *3* — dinitrodibenzil; *4* — dinitrostilben; *5* — 2,4-toluilendiamină; *6* — *o*-toluidină; *7* — *m*-toluidină; *8* — *p*-toluidină; *9* — diaminodibenzil metilat; *10* — nitroaminodibenzil.

cu grupe aminice secundare şi terţiare, ca şi cei cu grupe nitrice. Toţi aceşti compuşi aminici apar coloraţi în albastru închis, diaminostilbenul în verde, iar compuşii cu grupe nitrice în galben.

În cromatogramele produselor analizate, indiferent de metoda de obţinere (Béchamp sau catalitică), apar o serie de spoturi comune care aparţin 4,4'-diaminodibenzilului (1), *o*- şi *p*-toluidinei (6 şi 8), 2,4-toluilendiaminei (5) şi încă două sporturi neidentificate (X), cu R_f-ul mai mic decît al diaminodibenzilului. Aceste substanţe provin din dinitrodibenzilul tehnic (*o*- şi *p*-nitrotoluen, 2,4-dinitrotoluen) şi se reduc odată cu acesta ducînd la aminele respective. Cele două spoturi neidentificate ar putea fi izomeri cu mai multe grupe aminice în diverse poziţii.

Dinitrodibenzilul conţine 4,4'-dinitrostilben în diverse proporţii, format ca produs secundar la cuplarea oxidativă a *p*-nitrotoluenului [3]. În diaminodibenzilul obţinut prin metoda de reducere Béchamp se găseşte întotdeauna şi 4,4'-diaminostilben (fig. 1A, spotul 2), spre deosebire de produsele obţinute prin reducerea catalitică (fig. 1, B şi D), unde a fost redusă şi legătura dublă stilbenică.

Metoda permite de asemenea urmărirea mersului procesului de reducere catalitică. Prin întreruperea procesului înainte de a fi terminat (fig. 1, C), se constată pe cromatogramă prezenţa compuşilor nitrici de plecare (3), a nitroaminodibenzilului (10), a diaminodibenzilului (1) şi o cantitate mare de diaminostilben (2). Se evidenţiază astfel, că în condiţiile de lucru folosite, grupările nitrice ale dinitrostilbenului se reduc înaintea legăturii duble stilbenice, ceea ce duce la acumularea de diaminostilben în faza iniţială a procesului; abia în final se reduce diaminostilbenul la diaminodibenzil. Simultan se petrece şi reducerea dinitrodibenzilului la diaminodibenzil, fiind posibil

Tabelul 1

REZULTATELE DETERMINĂRILOR CANTITATIVE A AMESTECURILOR-ETALON DE 4,4'-DIAMINODIBENZIL CU *p*-TOLUIDINA

Nr. probă	Conţinut calculat DADB*, %	Conţinut determinat DADB, x, %	Valoarea medie aritmetică, $\tilde{x}$, %	Eroarea medie pătratică, s**	Intervalul de încredere, μ***
1	50,0	51,4 51,1 49,4 49,7 51,0 49,8	50,4	0,860	50,4±2,2
2	70,8	70,1 69,0 68,9 70,0 69,8 69,2	69,5	0,529	69,5±1,4
3	91,6	91,1 90,7 90,8 90,8 90,7 91,0	90,85	0,164	90.8±0 4
4	95,0	94,5 94,8 94,5 94,6 94,4 94,8	94,6	0,167	94,6±0,4

* DADB = 4,4'-diaminodibenzil; ** $s = \sqrt{\frac{\Sigma (x - \bar{x})^2}{n - 1}}$, unde n este numărul determinărilor = 6; *** $\mu = \bar{x} \pm t_{0,95} \cdot s$

să se surprindă faza intermediară de nitroaminodibenzil (fig. 1, C, spotul 10) produs separat și identificat.

În anumite condiții de reducere catalitică, are loc o alchilare mai mult sau mai puțin avansată a grupărilor aminice (fig. 1, B). Identificarea produselor alchilate s-a făcut prin comparare cu amestecul de compuși cu grupe aminice primare, secundare și terțiare rezultat la metilarea 4,4′-diaminodibenzilului cu iodură de metil (fig. 2, etalonul 9). Alchilarea aminelor în condiții catalitice este menționată și în literatură [10].

Determinarea cantitativă a 4,4′-diaminodibenzilului și a impurităților

Metoda pentru determinarea cantitativă a 4,4′-diaminodibenzilului a fost stabilită pe o serie de amestecuri sintetice binare cu *p*-toluidină și diverse conținuturi de 4,4′-diaminodibenzil. După vizualizarea spoturilor cu vapori ai reactivului Erlich, suportul cu spoturile de diaminodibenzil a fost prelevat de pe placă și extras cu metanol, iar în soluțiile metanolice colectate și aduse la volumul de 50 ml, s-a adăugat 1 ml reactiv Erlich. Soluțiile au fost colorimetrate, folosind pentru referință o soluție de reactiv Erlich în metanol, cu aceeași concentrație. Curba-etalon a fost obținută în mod similar prin depunerea soluțiilor de diaminodibenzil pur pe plăci cromatografice, extragerea spoturilor și fotometrarea soluțiilor. În domeniul de concentrații 1—16 γ/ml curba își păstrează liniaritatea. Rezultatele determinărilor sînt prezentate în tabelul 1.

După cum se vede, eroarea medie pătratică *s* pentru un număr de șase determinări, are valoarea 0,16 la probele cu un conținut mare de 4,4′-diaminodibenzil și crește odată cu scăderea conținutului de substanță determinată. S-a constatat că prin micșorarea numărului de determinări, eroarea medie pătratică crește. Intervalul de încredere s-a calculat prin folosirea criteriului de semnificație *t* pentru un număr de șase determinări efectuate [11].

Determinarea impurităților aflate în cantități mici și care prezintă o deosebită importanță, s-a realizat cantitativ prin compararea mărimii spoturilor și a intensității culorii lor, cu etaloane de diverse concentrații ale substanțelor-model respective. S-a constatat astfel că în proba *D* (fig. 1) impuritățile identificate și anume: 2,4-toluilendiamina, *o*- și *p*-toluidinele, se găsesc în proporție sub 0,1% fiecare.

Date experimentale

Faza staționară pentru cromatografia pe strat subțire a fost Kiesselgel G Typ 60 de proveniență Merck. S-au depus 7 g Kiesselgel pe o placă de sticlă cu dimensiunile de 20×20. Pentru determinările calitative s-au depus cîte 10 μl soluție 3% de amine în metanol și de nitroderivați în cloroform. Faza mobilă a constat dintr-un amestec de benzen/acetonă în proporție de 8/2. Reactivul Erlich pentru developare conține 1 g *p*-dimetilaminobenzaldehidă în 95 ml alcool etilic și 5 ml HCl conc. Reactivul pentru vizualizarea aminelor secundare este un amestec în volume egale din soluțiile: *a* — 1% fericianură de potasiu în apă/etanol 1/1 și *b* — soluție de clorură ferică 5% în etanol.

Pentru măsurătorile cantitative s-a folosit un fotocolorimetru FEKH-57, cu filtru albastru-violet și cuve de 5 mm.

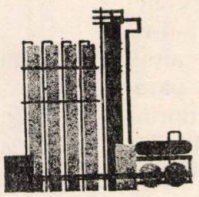
Concluzii

Prin aplicarea cromatografiei în strat subțire a fost elaborată o metodă de analiză a diaminodibenzilului. S-au identificat impuritățile care însoțesc produsul tehnic și s-a stabilit o metodă cantitativă pentru dozarea diaminodibenzilului; eroarea medie pătratică a fost de 0,16.

Metoda permite controlul cinetic al desfășurării procesului de reducere și evaluarea purității diaminodibenzilului obținut prin diverse procedee de sinteză.

Bibliografie

1. FUSON, R. C. HOUSE, H. O. J. Am. Chem. Soc., **75**, 1953, p. 1325.
2. CARACULACU, A., MĂRCULESCU, C., PETRUȘ, A. COCEA, E. MATEI, I. Studii și cercet. șt. chimie, **X**, 1959, p. 247.
3. HIROSHI KOMOTO, FUSAKAZU HAYANO, TOSHIO TAKAMI, SADAO YAMOTO, J. Polym. Sci., A-1, **9**, 1971, p. 2983.
4. SIGGIA, S., Quantitative Organic Analysis, ediția 3-a, J. Wiley & Sons, New York, 1963, p. 417.
5. STAHL, E. Thin Layer Chromatography, Springer-Verlag, Berlin, New York, 1969.
6. OSTROWSKA, A. Chem. Anal., Varșovia, **14**, 1969, p. 1299.
7. LESIAK, T., ORLINKOWSKA, H. Chem. Anal., Varșovia, **16**, 1971, p. 1233.
8. MICHONSKA-CEBROMSKA, J. WENCEL, R. Chem. Anal., Varșovia, **18**, 1973, p. 285.
9. WIESNER, I. Collection Czechoslov. Chem. Commun., **38**, 1973, p. 1473.
10. WAGNER, R. B. ZOOK, H. D. Synthetic Organic Chemistry, J. Wiley a. Sons, New York, 1953, p. 667.
11. RANCU, N. TÖVISSI, L. Statistica matematică cu aplicații în producție, Ed. Academiei, 1963, p. 835.



GHEORGHE ENE
MARIAN BUȘEGEANU

Calculul parametrilor funcționali ai aparatului de difuziune a zahărului, tip RT_2

D.C.66.063.2

This paper presents the computation of the main working parameters (water and steam consumption, loading and compartments) leading to the strength calculation of the constituent elements for the Sugar Diffusion Device.

Pentru extracția zahărului din sfecla de zahăr se utilizează așa-numitele aparate de difuziune, care sînt de diverse tipuri constructive. Unul dintre aceste tipuri este aparatul de difuziune cu funcționare continuă, cu tambur rotativ, de tip RT_2.

În aparatul de difuziune, prin încălzirea tăițeilor de sfeclă la o temperatură de 70—74°C, are loc fenomenul de plasmoliză [1], care constă din următoarele:

— se distruge pelicula ectoplasmatică care separă protoplasma de vacuola cu suc celular (sucul în care este dizolvat zahărul);

— protoplasma se strînge în centrul celulei în locul vacuolei cu suc celular; sucul celular trece în locul protoplasmei și ajunge în contact direct cu membrana celulei;

— zahărul din sucul celular trece în apa de extracție datorită gradientului de concentrație al zahărului dintre sucul celular și apa de extracție (legea lui Fick).

I. Descrierea aparatului de difuziune tip RT_2 [1, 2]

Tamburul aparatului este împărțit în 31—36 compartimente de către o spiră elicoidală cu două începuturi, decalate cu 180°C. Fiecare compartiment este împărțit în cîte două semicompartimente printr-un perete diametral (fig. 1). Peretele diametral al unui compartiment este decalat față de peretele diametral al compartimentului precedent cu un unghi a cărui valoare este egală cu raportul dintre 180° și numărul de compartimente. Pentru a asigura circulația tăițeilor dintr-un compartiment în altul, spirele au în partea lor centrală, perpendicular pe axul tamburului, o tăietură de formă pătrată (fig. 1).

Pe lățimea corespunzătoare laturii pătratului, peretele despărțitor este neperforat, iar pe distanța de la latura pătratului la peretele tamburului, peretele despărțitor este perforat. Partea neperforată a peretelui despărțitor constituie suportul pentru jgheabul de trecere a tăițeilor dintr-un compartiment în altul. Lungimea unui jgheab este egală cu diagonala paralelogramului format de peretele neperforat cuprins între două spire. Pentru separarea rapidă a tăițeilor de zeamă, deci pentru mărirea suprafeței de scurgere a zemii, pe pereții frontali ai compartimentului (pe spire), pe peretele tamburului și în partea centrală a semicompartimentului sînt plasate table perforate (fig. 1).

II. Descrierea procesului [1, 2]

Tăițeii de sfeclă opăriți cad în capul mobil (de alimentare), unde se separă de zeamă, și apoi intră în tambur, unde circulă în contracurent cu apa de extracție. Concentrațiile în zahăr ale sucului celular din tăiței și ale apei de extracție variază continuu (fig. 2). Procesul de extracție constă dintr-o serie de amestecări succesive dintre tăiței și apa de extracție, amestecări ce au loc în fiecare compartiment al tamburului. Peretele despărțitor împarte tăițeii, încă de la intrare, în două fluxuri distincte, care parcurg tamburul fără să se întîlnească. Pe măsură ce tamburul se rotește, peretele despărțitor se ridică, zeama curge prin tablele perforate, iar tăițeii separați de zeamă alunecă pe jgheab, traversează spira prin decuparea pătrată și trec în compartimentul al treilea. În acest compartiment, tăițeii cad în zeamă și, prin rotirea tamburului cu 180°, datorită sensului de

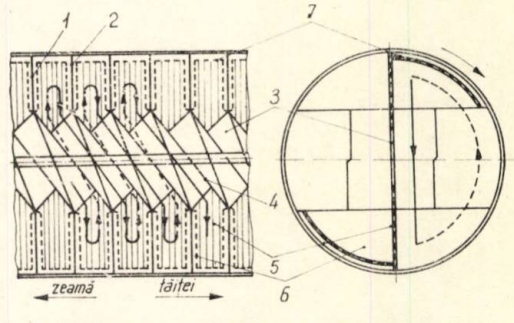


Fig. 1. Schema amenajării interioare a tamburului și a circulației materialelor în tambur;
1, 2 — spirele elicei; *3* — perete despărțitor neperforat; *4* — pereții culoarului; *5* — perete despărțitor perforat; *6* — table perforate laterale; *7* — tablă perforată paralelă cu peretele tamburului.

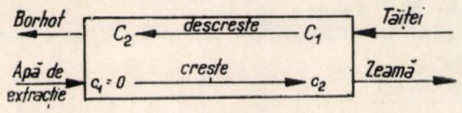


Fig. 2. Variaţia concentraţiei în zahăr a tăiţeilor şi a zemii.

avansare a spirei, ei parcurg un drum înapoi, ajungînd în compartimentul al doilea, de unde sînt din nou ridicaţi de peretele despărţitor şi astfel ciclul se repetă.

Apa de extracţie (zeama) parcurge tamburul de la un capăt la altul, trecînd prin perforaţiile peretelui despărţitor. Zeama trece alternativ de la un flux de tăiţei la altul şi, urmînd sensul spirei, la o rotaţie a tamburului parcurge două compartimente (deci circulă de două ori mai repede decît tăiţeii).

Schematic, procesul se prezintă ca în figura 3. În punctul A_0 tăiţeii sînt în zeamă. După o jumătate de rotaţie a tamburului, amestecul a ajuns în A_1 (înapoi cu un compartiment). Tăiţeii sînt preluaţi de peretele despărţitor perforat (zeama se scurge) şi după încă o jumătate de rotaţie sînt ridicaţi în A_2, de unde alunecă pe jgheab în A_3. După o altă jumătate de rotaţie ajung în A_4 şi ciclul se repetă [3].

III. Calculul parametrilor funcţionali

1. *Determinarea cantităţilor de materiale care iau parte la proces*

Se pleacă de la faptul că debitul gravimetric de tăiţei Π_{G_t} [kg/s] este cunoscut.

— Cantitatea de zeamă raportată la cantitatea de tăiţei (sutiraj) este $S = 105 \cdots 130\%$ [1].

— Debitul de zeamă rezultă:

$$\Pi_{G_z} = S \times \Pi_{G_t} \text{ [kg/s]} \tag{1}$$

— Bilanţul de materiale pentru 100 kg tăiţei:

$$100 + x = B + S \text{ [kg]} \tag{2}$$

— Cantitatea de apă de extracţie care intră în aparat pentru 100 kg tăiţei:

$$x = B + S - 100 \text{ [kg]} \tag{3}$$

Cantitatea de borhot B se consideră 75—85% din greutatea tăiţeilor, în funcţie de zahărul conţinut de sfeclă (marc) [4].

Drept apă de extracţie se utilizează apa reziduală de cristalizare a zahărului şi apa rezultată de la presarea borhotului, după ce acestea au fost purificate, sterilizate şi aduse la pH corespunzător.

— Cantitatea de apă rezultată din presarea borhotului:

$$x_1 = B_u - B_p \text{ [kg]} \tag{4}$$

— Cantitatea de borhot umed B_u şi cantitatea de borhot presat B_p sînt date de tabelele Classen [4], funcţie de marc.

— Din cantitatea de apă x_1 se pierd circa 2% apă, care rămîne în borhot.

— Cantitatea de apă care se ia de la cristalizarea zahărului:

$$x_2 = x - x_1 + 2 \text{ [kg]} \tag{5}$$

Din consumul total de apă x în aparatul de difuziune 75% reprezintă apă „rece" (introdusă la aproximativ 40°C), iar restul apă caldă (introdusă la 80—90°C) [2].

Cînd se lucrează cu aparate de difuziune de capacitate mare, cum este RT_2, tăiţeii nu trebuie să fie prea subţiri (grosimea optimă 16 m/100 g tăiţei [2]), temperatura la intrarea tăiţeilor trebuie să fie ridicată, iar la ieşire trebuie să fie scăzută. De aceea, se introduce apa caldă în compartimentul *7* şi apa rece în compartimentul *2* [5] (numerotarea se face de la ieşirea tăiţeilor spre intrarea în aparat). Pentru a menţine temperatura amestecului între 70—74°C, în compartimentele din zona centrală a tamburului se introduce abur la temperatura de 100°C [1].

— Cantitatea de căldură y intrată cu aburul se determină din următorul bilanţ termic, scris pentru 100 kg tăiţei:

$$100c_t t_t + 0{,}75xc_{ar}t_{ar} + 0{,}25xc_{ac}t_{ac} + y = Sc_z t_z + Bc_b t_b \tag{6}$$

— Pierderile de căldură sînt aproximativ 10% din căldura intrată cu aburul [8], adică cantitatea de căldură care trebuie introdusă cu aburul este:

$$y + 0{,}1y \text{ [kJ]} \tag{7}$$

— Consumul de abur (pentru 100 kg tăiţei) este:

$$C = (y + 0{,}1y)/i \text{ [kg]} \tag{8}$$

2. *Încărcarea maximă a unui compartiment*

La un moment dat într-un compartiment se găseşte un amestec de zeamă şi tăiţei.

a. Încărcarea cu tăiţei

La fiecare jumătate de rotaţie a tamburului are loc alimentarea unui semicompartiment.

— Numărul de alimentări cu tăiţei care are loc timp de o oră este:

$$N_1 = 2/t_1 \text{ [semicompartiment/s]} \tag{9}$$

unde $t_1 = 1/n$ [s] este timpul în care are loc o rotaţie completă a tamburului, n fiind exprimată în rot/s.

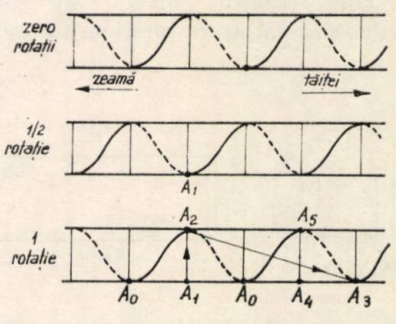


Fig. 3. Schema circulaţiei tăiţeilor.

— Încărcarea maximă cu tăiței a unui semicompartiment:

$$M_{sc} = \Pi_{G_t}/N_1 \text{ [kg/semicompartiment]} \quad (10)$$

— Încărcarea maximă a unui compartiment este:

$$M_c = 2M_{sc} \text{ [kg/compartiment]} \quad (11)$$

b. Încărcarea cu apă

Din descrierea procesului s-a văzut că zeama parcurge la o rotație a tamburului două compartimente.

— Numărul de compartimente parcurse de apă într-o secundă este:

$$N_2 = 1/t_2 \quad (12)$$

unde $t_2 = 1/(2n)$ [s] este timpul în care are loc o jumătate de rotație a tamburului.

— Încărcarea maximă cu apă a unui compartiment:

$$M_{ca} = \Pi_{G_a}/N_2 \text{ [kg/compartiment]} \quad (13)$$

— Debitul de apă Π_{G_a} se determină cunoscînd debitul de tăiței Π_{G_t} și debitul de apă x necesar pentru 100 kg tăiței.

— Încărcarea maximă totală a unui compartiment (cu tăiței și cu zeamă):

$$M_{ct} = M_c + M_{ca} \text{ [kg/compartiment]} \quad (14)$$

3. *Dimensionarea gurii pătrate de trecere a tăițeilor dintr-un compartiment în altul* (fig. 4)

— Debitul volumetric de tăiței este:

$$\Pi_{vt} = \Pi_{G_t}/\rho_t \text{ [m}^3\text{s]} \quad (15)$$

— Latura gurii de trecere:

$$l = \sqrt{\frac{\Pi_{vt}}{v_m}} \text{ [m]} \quad (16)$$

unde viteza medie axială a tăițeilor se determină cu relația:

$$v_m = v_{per} \cdot \operatorname{tg}\alpha \text{ [m/s]} \quad (17)$$

iar:

$$\operatorname{tg}\alpha = \frac{2L_1}{\pi D_i} \quad (18)$$

4. *Volumul util al unui compartiment*

Într-un compartiment, nivelul încărcăturii nu trebuie să depășească latura inferioară a gurii de trecere, deoarece nu se mai respectă traseele impuse și aparatul se îneacă.

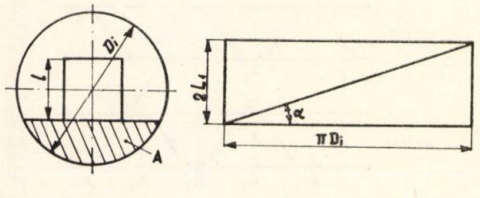


Fig. 4. Schiță pentru calculul gurii pătrate de trecere a tăițeilor.

— Volumul util al unui compartiment este (fig. 4):

$$V_{uc} = A \cdot L_1 \text{ [m}^3\text{]} \quad (19)$$

5. *Verificarea numărului de compartimente*

Numărul de compartimente N ale tamburului se determină prin metoda grafoanalitică pentru extracția solid-lichid prezentată în lucrarea [6]. Trebuie să se vadă dacă numărul de compartimente determinat permite ca nivelul încărcăturii să fie sub nivelul laturii inferioare a gurii pătrate de trecere. Pentru aceasta, trebuie îndeplinită condiția:

$$V_{uc_1} \leqslant V_{uc} \quad (20)$$

— volumul util al unui compartiment este:

$$V_{uc_1} = \frac{M_{ct}}{\rho_{a_m}} \text{ [m}^3\text{]} \quad (21)$$

unde densitatea medie a amestecului:

$$\rho_{a_m} = p_t \cdot \rho_t + p_a \cdot \rho_a \text{ [kg/m}^3\text{]} \quad (22)$$

6. *Timpul de retenție a tăițeilor în tambur*

Determinarea acestei mărimi se face cu relația:

$$t_r = L/v_m \text{ [s]} \quad (23)$$

Se recomandă ca timpul de retenție să aibă valori de 60—100 min [1].

7. *Suprafața activă a tablelor perforate ale peretelui despărțitor*

— Aria acestei suprafețe se determină cu relația:

$$A_a = \frac{\Pi_{G_z}}{\rho_z \cdot v} \text{ [m}^2\text{]} \quad (24)$$

unde viteza zemii se determină cu relația:

$$v = \frac{\Pi_{v_z}}{A\left(1 - \frac{\rho_t}{\rho_t}\right)} \text{ [m/s]} \quad (25)$$

— Numărul de găuri din tabla perforată se determină cu relația:

$$m = \frac{A_a}{A_g} \cdot c \quad (26)$$

unde $c = 0{,}4 \cdots 0{,}5$, este un coeficient care ține seamă de puntițele dintre găuri.

IV. Exemplu de calcul

Date inițiale: $\Pi_{G_t} = 2\,400$ t/zi; $L = 32\,652$ mm; $D_i = 5\,300$ mm; $n = 24$ rot/h; $N = 32$ compartimente; sfecla cu marc 5%. Regimul de funcționare a unui aparat de difuziune cu geometria și debitul indicate mai sus este prezentat în tabelul 1.

Tabelul 1

EXEMPLU DE CALCUL

Nr. crt.	Denumirea mărimii	Simbol	Relația	Valoarea calculată	Observații
1.	Debitul gravimetric de tăiței, kg/s	Π_{G_t}	—	27,777	
2.	Debitul gravimetric de zeamă, kg/s	Π_{G_z}	(1)	30,55	S = 110%
3.	Cantitatea de apă de extracție, kg	x	(3)	90	pentru 100 kg de tăiței; B = 80%
4.	Cantitatea de apă rezultată din presarea borhotului, kg	x_1	(4)	47	B_u = 80%; B_p = 33% pentru 100 kg de tăiței
5.	Cantitatea de apă de la cristalizare, kg	x_2	(5)	45	pentru 100 kg. de tăiței
6.	Cantitatea de căldură adusă de abur, kJ	y	(6)	9990,2	t_{ar} = 40 °C; t_{ac} = 90 °C; t_b = 45 °C; t_z = 40 °C; c_{ar} = 4,17kJ/kg . gr.; c_{ac} = 4,2kJ/kg . gr.; c_b = 4,17kJ/kg . gr.; c_z = 3,78kJ/kg . gr.; c_t = 3,78kJ/kg — la 100 kg de tăiței
7.	Consumul de abur, kg	C	(8)	4,1	i = 2676 kJ/kg. —la 100 kg tăieței
8.	Timpul în care se realizează o rotație a tamburului, s	t_1	1/n	150	
9.	Numărul de alimentări cu tăiței	N_1	(9)	0,013	
10.	Incărcarea cu tăiței a unui semicompartiment, kg	M_{sc}	(10)	2136,7	
11.	încărcarea cu tăiței a unui compartiment, kg	M_c	(11)	4273,4	
12.	Timpul în care apa parcurge un compartiment, s	t_2	1/2n	75	
13.	Numărul de compartimente parcurse de apă, compartimente/s	N_2	(12)	0,013	
14	Încărcarea cu apă a unui compartiment, kg/compartiment	M_{ca}	(13)	1923	
15.	Debitul gravimetric de apă, kg/s	Π_{G_a}	—	25	
16.	Încărcarea totală a unui compartiment, kg/compartiment	M_{ct}	(14)	6196,5	
17.	Debitul volumetric de tăiței, m³/s	Π_{vt}	(15)	0,0505	ρ_t = 550 kg/m³; în vrac
18.	Lungimea unui compartiment, m	L_1	L/N	1,02	
19.	Tangenta unghiului de înclinare a spirei	tg α	(18)	0,06125	
20.	Unghiul de înclinare a spirei	α	—	30°30′	
21.	Viteza periferică, m/s	v_{per}	$\pi D_i n$	0,111	
22.	Viteza axială medie, m/s	v_m	(17)	0,0067	
23.	Latura gurii de trecere, m	l	(16)	2,74	

Tabelul 1 (continuare)

Nr. crt.	Denumirea mărimii	Simbol	Relaţia	Valoarea calculată	Observaţii
24	Densitatea medie a amestecului, kg/m³	ρ_{am}	(22)	1054	ρ_t = 1175 kg/m³ pentru tăiţei compacţi ρ_a = 1000 kg/m³; p_t = 31%; p_a = 69%.
25	Volumul util al unui compartiment, m³	V_{uc}	(19)	5,895	A = 5,78 m²
26	Volumul util al unui compartiment funcţie de încărcarea maximă, m³	V_{uc_1}	(21)	5,87	
27	Comparaţie	—	(20)	5,87< <5,895	Verificarea are loc
28	Timpul de retenţie, s	t_r	(23)	4873	81 min
29	Necesarul de apă pentru o oră de funcţionare, kg/h	$\Pi_{G_{ah}}$	—	90 000	
30	Necesarul de abur pentru o oră de funcţionare, kg/h	C_h	—	4 100	
31	Încărcarea specifică cu tăiţei a a aparatului, kg/m³	q_t	$\frac{M_c}{V_{uc}}$	724,92	
32	Debitul volumetric de zeamă, m³/s	Π_{vz}	$\frac{\Pi_{Gz}}{\rho_z}$	0,0288	ρ_z = 1060 kg/m³
33	Viteza zemii, m/s	v	(25)	0,0153	ρ_t = 1175 kg/m³ pentru tăiţei compacţi
34	Aria suprafeţei active, m²	A_a	(24)	1,888	
35	Suprafaţa unei găuri, m²	A_g	$\frac{\pi \cdot d^2}{4}$	0,000196	d = 14 mm, diametrul găurii
36	Numărul de găuri din peretele despărţitor perforat	m	(26)	4 800	c = 0,5
37	Încărcarea cu tăiţei a tamburului, kg	$M_{t_{tamb}}$	$M_c \cdot N$	136 736	
38	Încărcarea cu apă a tamburului, kg	$M_{a_{tamb}}$	$M_{ca} \cdot N$	61 736	
39	Încărcarea totală a tamburului, kg	$M_{tot_{tamb}}$	$M_{ct} \cdot N$	198 273	
40	Greutatea părţii rotative a tamburului gol, kg	G_{rg}	—	190 000	
41	Greutatea părţii rotative a tamburului în funcţionare, kg	G_{rf}	$G_{rg} + M_{tot_{tamb}}$	388 273	

V. Concluzii

— În această lucrare autorii şi-au propus să determine principalii parametri funcţionali ai aparatului de difuziune a zahărului, de tipul RT_2.

— Materialul prezentat permite trecerea la calculul de rezistenţă a elementelor constructive ale aparatului.

Notaţii

B kg — cantitatea de borhot;
c_t kJ/kg · grd — căldura specifică a tăiţeilor;
c_{ar} kJ/kg · grd — căldura specifică a apei reci;
c_{ac} kJ/kg · grd — căldura specifică a apei calde;
c_z kJ/kg · grd — căldura specifică a zemii;
c_b kJ/kg · grd — căldura specifică a borhotului;
t_t °C — temperatura tăiţeilor;
t_{ar} °C — temperatura apei reci;
t_{ac} °C — temperatura apei calde;
t_z °C — temperatura zemii;
t_b °C — temperatura borhotului;
i kJ/kg — entalpia aburului;
ρ_t kg/m³ — densitatea tăiţeilor în vrac;
ρ_a kg/m³ — densitatea apei;
ρ_z kg/m³ — densitatea zemii;
$L_1 = \frac{L}{N}$ m — lungimea unui compartiment;

L	m	— lungimea tamburului;
N		— numărul compartimentelor;
A	m^2	— aria secțiunii ocupate de amestec (tăiței + zeamă);
p_t	%	— participația gravimetrică a tăițeilor;
p_a	%	— participația gravimetrică a apei;
v	m/s	— viteza zemii;
$q_t = M_c/V_{uc}$	kg/m^3	— încărcarea specifică cu tăiței;
A_g	m^2	— suprafața unei găuri.

Bibliografie

1. DOMȘA, F. Tehnologia zahărului, Ed. tehnică, București, 1973.
2. * * * Sucrerie Belge, nr. 90, 1971.
3. ILIESCU, L. Tehnologia zahărului, Ed. tehnică, București, 1962.
4. * * * Zuckertechnicker, Tachenbuch, R.F.G., 1956.
5. * * * Tehnologia fabricării zahărului, Ed. tehnică, București, 1951.
6. RĂȘENESCU, I. Operații și utilaje în industria alimentară, II, Ed. tehnică, București, 1971.
7. RĂȘENESCU, I. Constante termofizice în industria zahărului, uleiului și produselor zaharoase, Ed. tehnică, București, 1971.
8. SILIN, P. M. Tehnologia fabricării zahărului din sfeclă și a zahărului rafinat, traducere din limba rusă, I.D.T., București, 1961.

* * *

brevete

PROCEDEU PENTRU OBȚINEREA OXIDULUI DE MAGNEZIU PRIN DESCOMPUNEREA CLORURII DE MAGNEZIU ÎN CURENT DE GAZ METAN
BREVET R.S.R. Nr. 63202

Invenția se referă la un procedeu pentru obținerea oxidului de magneziu, prin descompunerea clorurii de magneziu în curent de gaz metan obținîndu-se în același timp acid clorhidric și compuși halogenați, produse cu utilizare curentă.

Acest procedeu este caracterizat prin aceea că se deshidratează parțial clorura de magneziu la 120°C și se trece apoi printr-un spațiu închis, în atmosferă de gaz metan, încălzită indirect la circa 400°C, timp de 30 — 60 minute. Urmează îndepărtarea produselor gazoase, spălarea oxidului de magneziu obținut, după care se calcinează la 900°C în mod cunoscut.

Avantajele procedeului constau în aceea că, permite transformarea integrală a clorurii de magneziu în oxid de magneziu, cu recuperarea acidului clorhidric, consum redus de energie, la temperatură scăzută și în absența clorului, astfel că, utilajele vor fi supuse unei coroziuni minime, iar poluarea atmosferei evitată.

Dosar nr.: 75921
Data înregistrării: 28.08.1973
Data publicării: 30.01.1978
Int. Cl.[2]: C 01 F 5/10
Titular: Combinatul de produse sodice-Ocna Mureș.

PROCEDEU DE POLIMERIZARE HIDROLITICĂ A ε-CAPROLACTAMEI
BREVET R.S.R. Nr. 64354

Invenția se referă la un procedeu de polimerizare hidrolitică a ε-caprolactamei, în scopul obținerii de policaprolactamă (poliamidă 6) filabilă, sub formă de fire textile și tehnice sau granule, cu și fără ingredienți, prelucrabile prin injecție și extrudere în industria de mase plastice.

Procedeul, conform invenției, diminuiază timpul de reacție, prin aceea că polimerizarea se efectuează în prezența unei cantități mărite de apă drept catalizator, cuprinsă între 0,5—5%, de preferat 1,5—2% la temperaturi de 220—280°C. Excesul de apă se îndepărtează după 2—3 ore de la începerea reacției, prin simplă purjare sau ușoară vacuumare, după care reacția continuă pînă la obținerea caracteristicilor dorite ale polimerului.

Procedeul descris dă posibilitatea ca împreună cu ε-caprolactama să se introducă și ingredienți ca TiO_2, MoS_2, grafit coloidal, negru de fum, fibră de sticlă mărunțită ca atare sau în amestec.

Avantajul procedeului constă în aceea că micșorează timpii de polimerizare de la 20—40 ore la 3—6 ore, în funcție de scopul utilizării polimerului obținut.

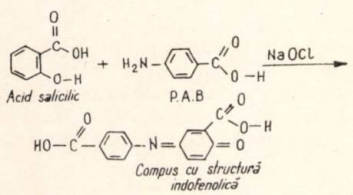
Dosar nr. 78746
Data înregistrării: 13.05.1974
Data publicării: 25.10.1977
Int. Cl.[2]: C 08 G 69/16
Titular: Combinatul de fibre sintetice Săvinești, Piatra Neamț

scurte comunicări

GHEORGHE BALICA, HORIA PÎRVĂNESCU şi VIORICA PETRESCU

O nouă metodă de dozare spectrofotometrică a acidului salicilic

În literatura de specialitate se menţionează pentru dozarea acidului salicilic şi a derivaţilor săi diverse metode. Deoarece se indică metode laborioase, care în majoritate necesită reactivi greu accesibili sau tehnici [1—3] autorii au cercetat condiţiile de dozare ale acidului salicilic prin utilizarea unei soluţii de acid *p*-aminobenzoic şi a hipocloritului de sodiu rezultînd un compus cu structură indofenolică de culoare verde, după următorul mecanism de reacţie:



Reactivii necesari:
- acid *p*-aminobenzoic (PAB) 0,2% în etanol de 95%;
- hipoclorit de sodiu cu 10% clor activ;
- soluţie-standard (etalon) de acid salicilic în etalon de 95% de 1000 μg/ml acid salicilic.

Modul de lucru

Într-o eprubetă se pipetează 0,5 ml soluţie de PAB 0,2%, 0,1 ml hipoclorit de sodiu şi 0,2 ml soluţie de acid salicilic. Se încălzeşte eprubeta la 70°C (baie de apă) timp de un minut. Se răceşte la un curent de apă, se aduce la un volum de 5 ml cu apă distilată. Se omogenizează bine. S-a studiat variaţia extincţiei în funcţie de timp cu spectrofotometru „Spekol" Zeiss Jena la $\lambda = 600$ nm (cuvă = 1 cm), cînd valoarea extincţiei a rămas constantă numai după 20 min.

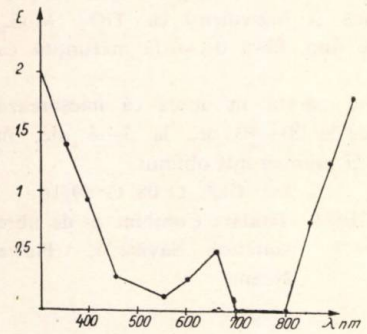


Fig. 1

În mod asemănător s-a studiat variaţia extincţiei în funcţie de lungimea de undă între $\lambda = 350$ nm şi $\lambda = 850$ nm (fig. 1).

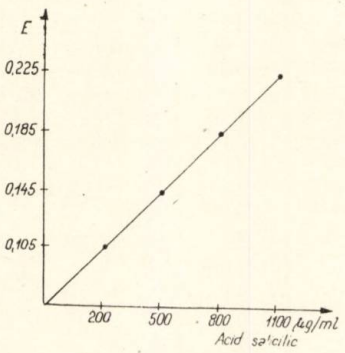


Fig. 2

Aşa cum reiese din grafic extincţia prezintă o valoare maximă la $\lambda = 650$ nm. S-a verificat variaţia extincţiei în funcţie de concentraţie pentru $\lambda = 650$ nm şi s-a întocmit curba-etalon reprezentată în figura 2. Se constată că legea Lambert — Beer are domeniul de aplicabilitate între limitele 200—1100 μg/ml de acid salicilic. Pe o soluţie-standard (etalon) de acid salicilic s-au efectuat un număr de cîteva dozări spectrofotometrice. Rezultatele analitice şi prelucrarea datelor statistice sînt prezentate în tabelul 1 [4], după următorul calcul:

$$C_{\text{micrograme}} = 7500\,E + 87{,}5$$

unde:

E este $E_p - E_m$;
E_p — extincţia probei;
E_m — extincţia martorului.

Concluzii

S-a stabilit o nouă metodă de dozare spectrofotometrică a acidului salicilic, avînd la bază reacţia de culoare cu acidul *p*-aminobenzoic (PAB), şi hipocloritul de sodiu, cînd se obţine un compus cu structură indofenolică susceptibil pentru dozări spectrofotometrice.
S-a verificat legea Lambert-Beer care este valabilă pentru intervalul de 200—1100 μg/ml acid salicilic. Din prelucrarea datelor experimentale reiese faptul că metoda de dozare este exactă.
Tehnica de lucru prezintă avantajul că este destul de comodă şi se poate aplica la orice laborator deoarece foloseşte reactivi uşor accesibili.

Tabelul 1

Nr. crt.	A, μg	Xi, μg	$\bar{X}i$, μg	$\bar{X}i - Xi$, μg	S	$S\bar{x}$	t, P = 95%	t, exp.	ε	Rezultat, μg
1	500	500	507,5	−7,5	16,77	7,5	2,78	1	30,85	507,5 ± 30,85
2		500		−7,5						
3		500		−7,5						
4		537,5		+30						
5		500		−7,5						

Bibliografie

1. * * * Farmacopeea română, Ediţia a IX-a, Ed. medicală, Bucureşti, 1976. p. 67.
2. ALLPORT, N. L., Colorimetric Analysis, Vol. 2, Londra, ed. Chapman Hall Ltd, 1963, p. 271.
3. BALOESCU C., STERESCU M., Metode spectrofotometrice de absorbţie aplicate la controlul medicamentelor, Ed. medicală, Bucureşti, 1975, p. 338
4. LITEANU C., Chimie analitică cantitativă, Volumetria. Ediţia V, Ed. didactică şi pedagogică. Bucureşti, 1969, p. 23.

TIBERIU LÁSZLÓ

Dispozitiv pentru dizolvări speciale

Dispozitivul a fost conceput şi construit pentru cazurile în care trebuie preparate soluţii foarte diluate, de o concentraţie cunoscută cu mare exactitate şi cînd nu este posibilă obţinerea acestor soluţii prin diluarea unor soluţii iniţiale mai concentrate sau cu alte metode obişnuite. De exemplu, pentru cazul în care se dispune de cantităţi foarte reduse de substanţă sau substanţa respectivă este greu solubilă în solventul care trebuie folosit.

Dispozitivul descris a fost folosit printre altele la determinarea coeficientului de extincţie specifică ($E^{1\%}_{1cm}$) al unor carotenoide.

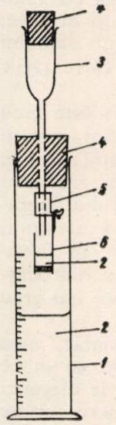


Fig. 1:
1 — cilindru gradat; *2* — dizolvant; *3* — tub pentru introducerea dizolvantului; *4,4'* — dopuri; *5* — manşon mobil pentru atîrnarea vasului de dizolvare; *6* — vas de dizolvare

Descrierea dispozitivului

Dispozitivul (fig. 1) a fost construit din sticlă şi se compune din următoarele părţi principale: un cilindru gradat *1* care serveşte drept recipient pentru soluţie, un tub lărgit în partea de sus *3* prin intermediul căruia se întroduce dizolvantul, un vas cu fund poros *6* în care se întroduce substanţa de dizolvat şi un manşon din tub de sticlă *5* pe care este atîrnat vasul de dizolvare. Dispozitivul prezentat în figură este redat la scara de 1:2.

Capacitatea cilindrului gradat este de 25—100 ml, după necesităţi.

Tubul pentru introducerea dizolvantului are un diametru interior de 3 mm; el se fixează prin intermediul unui dop de plută *4* care închide cilindrul gradat. Partea superioară lărgită a tubului poate fi închisă şi ea cu ajutorul unui dop *4'*. Suprafeţele celor două dopuri se protejează cu o folie de polietilenă sau de staniol.

Vasul de dizolvare are înălţimea de 20—30 mm, diametrul de 8—10 mm şi grosimea peretelui lateral de cîteva zecimi de milimetru. El poate fi confecţionat dintr-un tub de sticlă de care este fixată prin sudare o placă de sticlă poroasă cu grosimea de 1—2 mm. Porozitatea recomandabilă pentru placa de filtrare este G 3 sau G 4, pentru a asigura o viteză corespunzătoare de trecere a dizolvantului şi reţinerea sigură a microcristalelor. Greutatea vasului trebuie să fie cel mult în jur de 1 g. Vasul de dizolvare este prevăzut cu un cîrlig confecţionat dintr-o capilară de sticlă, lung de 10—20 mm, cu ajutorul căruia el poate fi atîrnat de manşonul mobil *5* fixat pe tubul de introducere a dizolvantului. Acest manşon este confecţionat dintr-un tub de sticlă cu un diametru puţin mai mare decît cel exterior al tubului pentru introducerea dizolvantului şi poate fi fixat pe acesta din urmă printr-o mică rotire, datorită secţiunilor tuburilor care nu sînt perfect circulare. Manşonul de sticlă este şi el prevăzut cu un mic cîrlig lateral de care se atîrnă vasul de dizolvare. Este recomandabilă reglarea poziţiei manşonului în aşa fel, încît capătul tubului prin care se introduce dizolvantul să pătrundă puţin în vasul de dizolvare.

Pentru cazurile cînd se lucrează cu substanţe sensibile la lumină se preconizează utilizarea unui manşon cilindric de protecţie, confecţionat din carton, care se aplică în jurul recipientului cu soluţie. În nevoie (în cazul substanţelor sensibile la oxidare) dispozitivul poate fi umplut cu un gaz inert adecvat (N_2, CO_2).

Metoda de lucru cu acest dispozitiv

Pentru dizolvare se cîntăreşte vasul de dizolvare pe o balanţă analitică, mai întîi gol, iar după aceea cu substanţă. În vasul de dizolvare descris poate fi introdusă, pentru cîntărire maximum un gram de substanţă. Se fixează manşonul mobil la locul corespunzător dimensiunilor vasului de dizolvare şi se atîrnă acesta din urmă pe manşon. În cilindrul gradat se introduc cîţiva ml din dizolvantul folosit şi se fixează cu ajutorul dopului ansamblul de dizolvare. După aceasta, prin tubul *3* (fig. 1) se începe introducerea dizolvantului cu ajutorul unei pipete. Cantitatea solventului introdus depinde de scopul urmărit. De exemplu, dacă se urmăreşte dizolvarea completă a unei cantităţi mici, solventul se introduce pînă la dispariţia fazei solide. Dacă se solubilizează o substanţă colorată, solventul se introduce pînă cînd intensitatea culorii atinge o anumită limită, etc.

După terminarea dizolvării se scoate vasul de dizolvare, se usucă şi se cîntăreşte din nou. În cazul solvenţilor destul de volatili este suficientă o uscare de 2 ore la 40°C pentru a se ajunge la ponderea constantă. Soluţia din cilindrul gradat se completează (în balon cotat) cu dizolvant la volumul prevăzut. Dacă substanţa întrebuinţată este uşor solubilă în dizolvantul indicat, dizolvarea poate fi executată şi prin scufundarea parţială a vasului de dizolvare cu substanţă într-un volum mai mare de dizolvant. Timpul necesar dizolvării depinde de solubilitatea substanţei, de mărimea cristalelor şi de porozitatea plăcii filtrante. După aceasta se scoate vasul de dizolvare din soluţie, trăgînd în sus prin dop tubul cu manşon. După scurgerea soluţiei din vas se trece fie la uscarea şi cîntărirea lui, fie — dacă mai este necesară — la repetarea operaţiei descrise anterior.

Dacă echilibrul de dizolvare în dizolvantul indicat *A* se stabileşte greu la temperatura camerei, se poate recurge la început la folosirea unui dizolvant ajutător adecvat (*B*, predizolvant) în care substanţa se dizolvă mai uşor şi care este miscibil cu dizolvantul *A*. În acest caz dizolvantul *A* se introduce de la început în cilindrul gradat în cantitate corespunzătoare. Peste substanţa cîntărită, în vasul de dizolvare se introduc cantităţi mici de dizolvant ajutător *B*. Completarea la volumul dorit se face cu dizolvantul iniţial *A* în balon cotat, stabilindu-se astfel şi concentraţia finală a soluţiei. În felul acesta se procedează la prepararea unor soluţii de carotenoide.

La determinările spectrofotometrice ale soluţiilor astfel preparate trebuie luate în considerare micile diferenţe datorate prezenţei solventului ajutător în soluţie (de exemplu deplasarea cu cîţiva nm a λ max.).

Dispozitivul descris, precum şi metoda de lucru cu acesta s-au verificat-total cu *trans*-cantaxantina, determinîndu-se coeficientul de extincţie specifică în eter de petrol şi în *n*-hexan. S-a folosit cantaxantină Hoffmann-La Roche, de puritate 99% cu λ max. = 462—464 nm în eter de petrol.

În literatura de specialitate coeficientul de extincţie specifică al cantaxantinei este 2220 în eter de petrol la λ max. [1]. Cu dispozitivul realizat s-au preparat cinci soluţii de cantaxantină în eter de petrol cu concentraţii între 1,08—3,02 mg/100 ml, folosindu-se ca predizolvant benzen în proporţie de 1—3%. Din extincţia soluţiilor s-a determinat cu metoda cunoscută [2] coeficientul de extincţie specifică. Valoarea obţinută: 2190 — concordă în măsură satisfăcătoare cu valoarea din literatură. În cazul *n*-hexanului folosindu-se 1% benzen ca predizolvant, la λ max. = 464 nm valoarea stabilită pentru $E^{1\%}_{1cm}$ a fost 2230 faţă de 2210 din literatura de specialitate [1].

Dispozitivul realizat prezintă posibilităţi de utilizare şi la dizolvări fracţionate în cazul unor amestecuri, dacă componenţii acestora se dizolvă bine în dizolvanţi sau amestecuri de dizolvanţi diferiţi. Detaliile procedeului folosit depind de natura şi caracteristicile componentelor şi de compoziţia amestecului. Această utilizare necesită un studiu suplimentar de la caz la caz.

Bibliografie

1. RAUEN, H. M., Biochemisches Taschenbuch, Ed. 2, Springer-Verlag, Berlin, 1964, I., p. 368.
2. GOODWIN, T. W., Chemistry and Biochemistry of Plant Pigments, Academic Press London and New York, 1965, p. 529

noutăți pe meridiane

• conjunctură economică

Evoluția producției mondiale de sulf și acid sulfuric

Producția mondială de sulf, sub toate formele, a marcat în anul 1976 o creștere de 1% față de anul 1975, respectiv aceeași creștere cu cea realizată în anul 1975, față de anul 1974.

În țările capitaliste s-a marcat o scădere de 1% a producției de sulf în anul 1976, în raport cu anul 1975, indice mai mic decît cel realizat în anul 1975, cînd producția a scăzut cu 3% față de anul 1974. În contrast cu această tendință determinată în mare măsură de criza economică din țările capitaliste, în țările socialiste producția de sulf a crescut cu 6% în 1976, față de anul 1975 cînd creșterea producției a fost de 11%, față de anul 1974.

În ceea ce privește producția mondială de sulf elementar, în anul 1976 aceasta a scăzut pe ansamblu cu 1%. În țările capitaliste scăderea producției în anul 1976 a fost de 3% în comparație cu anul 1975, în timp ce în țările socialiste creșterea producției în anul 1976 a fost de 5%.

Producția de sulf din pirită a crescut pe plan mondial cu 2%, datorită creșterii producției de pirită din țările socialiste, în țările capitaliste producția de sulf din pirită scăzînd cu 5% în anul 1976.

În ceea ce privește consumul de sulf sub toate formele, în țările capitaliste, acesta a crescut cu 4% în anul 1976, față de o descreștere de 11% în anul 1975.

Producția mondială de acid sulfuric a atins în anul 1976 112,4 mil. t, marcînd o creștere de 4% față de anul 1975 (108,2 mil. t), cînd a prezentat o scădere de 6% în raport cu anul 1974 (115,3 mil. t).

Consumul mondial de acid sulfuric a scăzut de la 116,5 mil. t în 1974 la 109,8 mil. t în 1975, pentru a crește la 114,6 mil. t în anul 1976.

Interesantă este evoluția producției și a consumului de acid sulfuric în țările socialiste, în comparație cu țările capitaliste. Astfel, producția de acid sulfuric în țările capitaliste a scăzut de la 84,9 mil. t în 1974 la 76 mil. t în 1975, pentru a reveni la 76,2 mil. t în 1976, în timp ce în țările socialiste ea a crescut continuu de la 30,4 mil. t în anul 1974 la 32,2 mil t. în 1975 și, respectiv, 34,4 mil. t în 1976.

În ceea ce privește consumul de acid sulfuric în țările capitaliste acesta a scăzut de la 86,4 mil. t în 1974 la 77,7 mil. t în 1975, pentru a reveni la 80,4 mil. t în 1976, în timp ce în țările socialiste consumul de acid sulfuric a crescut de la 30,1 mil. t în 1974 la 32,1 mil. t în 1975 și, respectiv, 34,2 mil. t în 1976.

Prognoză privind evoluția producției de amoniac pe plan mondial

La Teheran, Institutul iranian de petrol a organizat recent un simpozion internațional avînd ca obiect îngrășămintele chimice, cu care prilej s-a prezentat și s-a discutat o serie de studii cu privire la perspectivele dezvoltării producției mondiale de îngrășăminte, ținînd seama atît de necesarul de îngrășăminte pe plan mondial pînă în anul 1990, cît și de posibilitățile reale de acoperire a acestuia prin realizarea de noi capacități de producție.

Din lucrările prezentate s-au desprins următoarele concluzii:

— Consumul mondial de amoniac trebuie să atingă în anul 1990 150 mil. t/an. Pentru acoperirea acestui consum este necesară construirea a circa 130 noi instalații de amoniac cu o capacitate totală de producție de 60 mil. t/an. Ținînd seamă de faptul că o serie de instalații de amoniac existente sînt uzate și vor fi dezafectate în următorul deceniu, precum și de faptul că nu toate instalațiile existente, datorită condițiilor de conjunctură și de amplasament, sînt utilizate la capacitatea totală, se apreciază că numărul de instalații noi de amoniac necesare este de 160—170, fiecare dispunînd de o capacitate de producție zilnică de 1 350 t.

— Ținînd seamă de necesitatea obținerii amoniacului în condiții cît mai avantajoase din punct de vedere economic, în prezent aproximativ 70% din producția mondială de amoniac folosește ca materie primă gazele naturale, iar restul hidrocarburi lichide. Orientul Mijlociu deține în prezent 56% din rezervele mondiale cunoscute de țiței și 24% din rezervele mondiale cunoscute, de gaze naturale. Din aceste motive se apreciază că în această zonă geografică ritmul de dezvoltare a producției de amoniac va fi mult mai mare decît în alte regiuni, iar producția de amoniac va depăși de peste trei ori consumul local, urmînd să atingă 24 mil. t/an în anul 1990, situație în care numai în această zonă vor trebui construite 60 de instalații de amoniac fiecare cu o capacitate de producție de 1 350 t/zi. O dată cu amoniacul se preconizează și construirea unor instalații de uree, și chiar de îngrășăminte complexe, cu ajutorul acidului fosforic care urmează a fi produs și livrat de către țările care dețin zăcăminte bogate de fosfați.

— Tot din referatele prezentate a rezultat că este greu de realizat o prognoză privind ponderea diferitelor materii prime în sinteza amoniacului. În funcție de condițiile locale, de necesarul de îngrășăminte, de existența unui zăcămînt bogat de cărbuni superiori, de costul transportului îngrășămintelor importate și de prețul de achiziție a acestora, nu trebuie abandonată ideea folosirii cărbunilor în fabricația amoniacului în locul gazelor naturale sau a hidrocarburilor lichide, atunci cînd acestea sînt inaccesibile sau greu accesibile.

Oricum, amplasarea unor noi instalații de amoniac, uree și îngrășăminte complexe devine o problemă din ce în ce mai dificilă, o concluzie unitară în ceea ce privește alegerea unui astfel de amplasament lîngă sursa de materii prime cea mai ieftină sau lîngă zona de consum, nefiind posibilă, în lumina noilor prețuri ale hidrocarburilor. În orice caz amplasarea unor noi instalații de îngrășăminte în alte zone decît cele două enumerate (lîngă materiile prime sau lîngă consumatori) implică costuri suplimentare de transport în ambele sensuri (atît la materii prime, cît și la produsele finite), situație în care astfel de unități devin total necompetitive).

Prognoză privind evoluția consumului și a producției de polimeri

Un studiu recent întocmit în Franța în legătură cu evoluția producției și a consumului de materiale plastice în țările capitaliste din Europa a dus la concluzia că în anul 1977, în țările vest-europene, consumul de materiale plastice a crescut cu 3% față de anul 1976, atingînd 16,3 mil. t. Dintre acestea, în Republica Federală Germania s-au consumat 4,7 mil. t, reprezentînd 29% din consumul total, în Franța 2,6 mil. t, iar în Italia și Anglia cîte 2,1 mil. t. Cele patru țări nordice, și anume Suedia, Norvegia, Finlanda și Danemarca, au consumat împreună în anul 1977 1,4 mil. t materiale plastice, în timp ce în Elveția, Irlanda și Austria consumul de materiale plastice în 1977 s-a menținut practic la nivelul anului anterior, creșterile înregistrate fiind extrem de mici. Consumuri cu tendință de creștere, dar încă reduse pe locuitor, s-au observat în Portugalia, Grecia și Turcia. În țările mari consumatoare cererea de materiale plastice a fost destul de susținută în primele cinci luni ale anului trecut, după care, în lunile de vară, a apărut un proces de stagnare care s-a menținut pînă în luna decembrie. În primele luni ale anului 1978 cererile au început din nou să crească.

În ultima perioadă, anumite sectoare au manifestat cereri scăzute de materiale plastice. Printre acestea figurează sec-

torul de construcții și cel de bunuri de larg consum. În schimb industria de automobile și cea de ambalaje au manifestat o cerere susținută. Consumul de materiale plastice pentru echipamente industriale a manifestat o tendință de scădere, dar cel pentru cabluri și pentru epurarea apelor reziduale prezintă tendințe de creștere a consumului de materiale plastice.

Pe baza studiului de prognoză întocmit se apreciază că în următorii 5—10 ani în țările vest-europene indicele de creștere a consumului de materiale plastice va scădea în raport cu cel atins în perioada anterioară, ajungînd la 15—20% din cel mediu atins în perioada 1960—1973. Se apreciază că în aceste țări consumul de materiale plastice pentru construcții urbane, lucrări publice și telecomunicații nu va manifesta o tendință sensibilă de creștere, întrucît în viitorii 5—10 ani în construcții vor putea fi înlocuite cu materiale plastice cantități limitate din lemn sau metal, iar în materie de ambalaje o serie de produse confecționate din celuloză vor putea fi înlocuite cu polimeri sintetici.

stiren și policlorură de vinil și mult mai intens (10%) la polipropilenă.

Trebuie menționat că la un asemenea nivel de consum și la dezvoltările de capacități care vor fi realizate pînă în anul 1983, gradul de utilizare a tuturor capacităților de producție existente în țările capitaliste vest-europene nu va depăși 60%, situație care va influența negativ costurile de producție. De aceea, din studiu se desprinde concluzia că pentru a-și îmbunătăți eficiența economică a capacităților de care vor dispune, producătorii vest-europeni de polimeri vor trebui să-și caute în deceniul următor piețe de desfacere în afara Europei.

În tabelul 1 se prezintă, în mii tone, consumul, capacitatea de producție și gradul de utilizare a acesteia în anii 1977 și 1983 pentru principalele grupe de polimeri, în țările vest-europene.

Din examinarea acestui tabel, care redă prognoza pentru cele 5 grupe reprezentative de polimeri, rezultă că în țările capitaliste vest-europene gradul de utilizare a capacităților

Tabelul 1

	1977				1983		
	consum, mii t	capacitate de producție, mii t	grad de utilizare, %	indice mediu anual de creștere %	consum, mii t	capacitate de producție, mii t	grad de utilizare, %
Policlorură de vinil	3 450	5 158	67	5	4 700	7 023	67
Polietilenă de înaltă presiune	3 350	5 372	62	6	4 600	7 477	64
Polietilenă de joasă presiune	1 250	2 363	53	7	1 900	3 278	58
Polipropilenă	850	1 755	48	10	1 600	3 013	53
Polistiren	1 250	2 166	58	4	1 600	2 753	58
Total:	10 150	16 814	60	—	14 600	23 544	62

Din același studiu rezultă că cea mai importantă problemă ce se va pune industriei de materiale plastice în următorul deceniu este competiția mare care va apărea între principalii polimeri, în sensul înlocuirii unor polimeri mai vechi cu polipropilena. Din această categorie fac parte țevile și flacoanele din policlorură de vinil, obiectele casnice, jucăriile și produsele termoformate din polistiren, obiectele casnice și industriale, precum și reperele pentru automobile din rășini de tip ABS, foliile din polietilenă și din celuloză, precum și foliile pentru tapete.

Indicele mediu anual de creștere a consumului de materiale plastice în țările vest-europene în perioada 1973—1990 este apreciat pe ansamblu la 4—5%, ceva mai mic la polide producție nu se întrevede să crească pînă în anul 1983 cu mai mult de 3%, față de cel realizat în 1977, respectiv de la 60 la 62%, situație deosebit de dificilă din punctul de vedere al eficienței economice, în cazul în care se va confirma. În această ipoteză, gradul de utilizare a capacităților de producție la instalațiile de piroliză, principalele furnizoare de monomeri, nu va putea să fie decît de același ordin de mărime ca și cel al instalațiilor de polimerizare, situație în care se vor întîmpina noi dificultăți în privința eficienței economice a instalațiilor petrochimice cu care producătorii vor trebui să se confrunte, la mai puțin de un deceniu de la situația creată de creșterea de peste 3 ori a prețului țițeiului în decursul unui an.

• tehnico-științifice

Noi măsuri pentru protecția mediului înconjurător

Pe linia reglementărilor recente care impun pentru o serie de polimeri reducerea substanțială a conținutului de monomeri reziduali în masa de polimeri, pe considerentul că aceștia ar fi cancerigeni, s-au inițiat cercetări sistematice în acest sens. Astfel, compania engleză Radiation Dynamics în colaborare cu compania nord-americană Monsanto au pus la punct un nou procedeu de iradiere a polimerilor cu un fascicul de electroni, care reduce în aceștia conținutul de monomeri reziduali. Cunoscut sub denumirea de procedeul Lomo, acesta este destinat, în principal, pregătirii de flacoane din materiale plastice pentru băuturi alimentare. De asemenea, se prevede aplicarea lui la fabricarea granulelor lipsite de monomeri reziduali din policlorură de vinil, polistiren, ABS etc. Trebuie menționat faptul că, pentru iradiere, actualele rețete de preparare a polimerilor urmează a fi corectate, întrucît unii aditivi fac ca procedeul să nu fie suficient de eficient. În unele cazuri, însă, proprietățile fizico-mecanice ale polimerului se îmbunătățesc după iradiere.

În fabricarea policlorurii de vinil se afirmă că procedeul Lomo prezintă avantaje net superioare în comparație cu procedeul cu stripare.

Pînă în prezent, procedeele prin iradiere au fost folosite la ambalajele destinate alimentelor și, în special, la poliolefine, pe care Administrația pentru alimentație și medicamente (FDA) din S.U.A. le-a acceptat oficial ca fiind nepericuloase. Procedeul Lomo constituie în fapt o extindere a procedeelor prin iradiere la ceilalți polimeri și copolimeri care pot

fi folosiţi la ambalarea alimentelor, el reducînd cu 90% conţinutul în monomeri reziduali al acestor polimeri.
Legat de folosirea acestui nou procedeu sau a altora destinate aceluiaşi scop, se menţionează faptul că în ţările capitaliste industrializate există încă o stare de derută în legătură cu folosirea ambalajelor din materiale plastice pentru alimente şi, în special, pentru băuturi. În timp ce în S.U.A. flacoanele din policlorură de vinil sînt interzise, în ţările membre ale Pieţei comune, conform unei reglementări recente, este permisă folosirea lor dacă conţinutul în monomer al polimerului nu depăşeşte o parte la milion (1 mg/kg), din care conţinutul în monomer migrabil să fie de maximum 5%, respectiv 0,05 p.p.m.
Este probabil ca, în urma cercetărilor ample ce se desfăşoară în prezent în toată lumea pentru determinarea efectului nociv al monomerilor şi al polimerilor, precum şi al plastifianţilor şi al produselor auxiliare folosite în industria de prelucrare a materialelor plastice, să se stabilească domenii de utilizare şi condiţii-limită de calitate unice pe plan internaţional pentru materialele plastice, uzuale, întrucît eventuala toxicitate a acestor produse este aceeaşi, indiferent de climă şi gradul de dezvoltare a fiecărei ţări.
Acest lucru este valabil şi pentru alte grupe de produse, cum sînt, de exemplu, hidrocarburile fluorurate destinate fabricării aerosolilor, pentru care legislaţia nord-americană este mai dură decît cea vest-europeană, deşi distrugerea stratului de ozon pentru protecţia atmosferei are un efect asupra întregului glob pămîntesc, şi nu diferit de la o ţară la alta.

Noi perfecţionări tehnologice

Compania franceză CdF a pus la punct un nou catalizator pentru obţinerea de polietilenă de joasă presiune şi de polipropilenă într-o instalaţie de polietilenă de înaltă presiune. Pe baza acestui catalizator, pînă la sfîrşitul acestui deceniu se apreciază că va fi posibilă fabricarea într-o singură instalaţie a polietilenei de înaltă presiune, a celei de joasă presiune şi a polipropilenei, cu repercusiuni favorabile importante asupra costurilor lor. Se afirmă că noul catalizator este de tip Ziegler stereospecific, iar rezultatele obţinute în laborator justifică trecerea procedeului pe scară semiindustrială aşa încît industrializarea acestuia devine actuală la începutul deceniului următor. Oricum, ideea obţinerii tuturor poliolefinelor într-o singură instalaţie nu apare lipsită de interes.

★

Companiile japoneze Toyo Carbon şi Mitsubishi Chemical au realizat un nou anod din grafit pentru echiparea celulelor de electroliză cu catod de mercur, la care se asigură o durată de utilizare de 1,5—1,7 ori mai mare decît la anodul convenţional. Pe toată durata de utilizare rezistivitatea specifică şi rezistenţele mecanice ale electrodului se menţin în limite satisfăcătoare. Noul anod, denumit anod E, se apreciază că va constitui un concurent serios al anozilor convenţionali şi al celor de titan, a căror durată de utilizare este de 2—3 ori mai mare decît a celor convenţionali. În ceea ce priveşte preţul anodului E, întrucît acesta este factorul hotărîtor în utilizarea noului produs, cele două companii japoneze care l-au realizat afirmă că acesta nu depăşeşte preţul anodului convenţional decît cu 30%, ceea ce apare oricum avantajos faţă de o creştere a duratei de întrebuinţare medie de 60%. La acest avantaj mai trebuie adăugat şi cel al reducerii cheltuielilor de fabricaţie a clorului şi a sodei, ca urmare a funcţionării celulelor de electroliză la o tensiune mai joasă şi cu un consum mai redus de grafit.

Catalizatori îmbunătăţiţi pentru obţinerea acrilonitrilului

Deşi, în prezent, peste 95% din producţia mondială de acrilonitril se realizează prin amoxidarea propilenei, în proces, în afara acrilonitrilului, se formează o serie de produse secundare, nedorite, care pe de o parte reduc randamentul de conversie a propilenei în acrilonitril, iar pe de altă parte generează costuri suplimentare pentru separarea şi eliminarea lor.
De aceea, deşi procedeul catalitic de obţinere a acrilonitrilului din propilenă şi amoniac a constituit la apariţia lui un procedeu spectaculos, cercetările privind obţinerea unor catalizatori mai selectivi nu au încetat, în ultimii ani obţinîndu-se rezultate satisfăcătoare. Primul procedeu catalitic de obţinere a acrilonitrilului din propilenă a fost pus la punct de compania Standard Oil-Ohio, care a realizat şi primul catalizator. Ulterior, au început să producă catalizatori prin procedee proprii şi alte companii, ca Nitto-Chemical-Tokio, precum şi grupul italian Montedison. Începînd din anul 1975, Compania nord-americană UOP împreună cu grupul Montedison şi-au coordonat cercetările şi experimentările punînd la punct fabricaţia unui catalizator care asigură un grad de conversie a propilenei de peste 95%, cu o selectivitate la acrilonitril de peste 80%. O dată cu realizarea acestui catalizator a fost posibilă şi simplificarea procesului de separare şi de recuperare a produselor nereacţionate. În acest sens, s-au redus procesul de neutralizare a excesului de amoniac, precum şi purificarea acrilonitrilului. În procedeul menţionat cele trei materii prime sub formă de gaze (amoniacul, propilena şi aerul) sînt introduse în debite controlate într-un reactor cu pat fluidizat, în care are loc formarea acrilonitrilului şi a apei. Ca produse secundare apar acidul cianhidric şi acetonitrilul. Procesul este puternic exotermic. Căldura de reacţie este recuperată sub formă de abur de înaltă presiune în cantităţi ce acoperă necesarul de abur al turbinei care acţionează compresorul de aer, precum şi necesarul de căldură al instalaţiilor de separare şi purificare a acrilonitrilului.
Gazele rezultate din reactor sînt spălate cu ajutorul acidului sulfuric într-un scruber, atît pentru neutralizarea amoniacului nereacţionat, cît şi pentru reţinerea particulelor fine de catalizator antrenate din reactor. Din scruber, gazele trec printr-o coloană de absorbţie cu apă pentru a separa produsele necondensabile de cele condensabile. Propilena nereacţionată, propanul, azotul, oxidul şi bioxidul de carbon care nu sînt absorbite sînt fie eliminate în atmosferă cu ajutorul unei facle, fie folosite drept combustibil, dacă puterea calorifică pe care o au justifică acest lucru.
Din gazele absorbite în apă, care includ şi acrilonitrilul, acidul cianhidric se separă prin distilare şi se recuperează ca produs de înaltă puritate sub formă de gaz sau de lichid, în timp ce impurităţile carbonilice sînt separate sub formă de cianhidride şi sînt incinerate. Acrilonitrilul şi acetonitrilul sînt separate prin distilare extractivă folosind apa ca solvent; acestea formează, un azeotrop eterogen, care poate fi deshidratat şi purificat prin procedee convenţionale. Rezultă o soluţie apoasă de acrilonitril, care poate fi concentrată la 60—70% şi din care se poate recupera un acrilonitril de înaltă puritate. În procesul de separare şi purificare a acrilonitrilului operarea coloanelor are loc la presiuni diferite, astfel încît consumul de căldură să fie minim şi asigurat de aburul generat din exotermicitatea reacţiei de formare. Dintre produsele secundare, acidul cianhidric, dacă nu este valorificat, este ars la faclă. Soluţia de acid sulfuric destinată neutralizării amoniacului nereacţionat, după epuizare, este supusă unei filtrări, pentru recuperarea catalizatorului antrenat de gazele de reacţie din reactor, şi apoi, fie că amoniacul este recuperat, fie soluţia de sulfat de amoniu incinerată.
Apele reziduale conţinînd nitrili nedegradabili biologic trebuie tratate pentru conversia acestora în săruri de sodiu biodegradabile, urmată de tratamentul biologic corespunzător. Este interesant de semnalat faptul că autorii procedeului justifică eficienţa acestuia pe considerentul că în condiţiile preţurilor internaţionale ale acrilonitrilului în anul 1977, în cazul unei instalaţii de 100 000 t/an luînd în costurile anuale o cotă de amortizare de 30% din valoarea investiţiei, se asigură un beneficiu de 26 dolari/t de acrilonitril.

Sinteza enterobactinei

Cercetătorii de la Universitatea Harvard au realizat, pentru prima dată, sinteza enterobactinei. Aceasta este un produs macrociclic de origine bacteriană care are proprietatea de a complexa puternic Fe^{3+} ($K = 10^{30}$ la $pH = 7{,}5$) sub forma unui trianion macrociclic hexacoordinat, cu o structură mai deosebită.

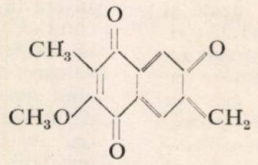
Se presupune că această substanță are un rol activ în absorbția fierului de către anumite bacterii avînd o contribuție importantă în creșterea bacteriană.
Pe linia elucidării modului în care aceste microorganisme metabolizează aceste substanțe pentru a pune în libertate ionul Fe^{3+}, aceeași echipă de cercetători au pus la punct sinteza produsului analog carbociclic, în care macrociclul trilactonic este înlocuit cu un ciclu saturat în C_{12}. Această substanță analoagă prezintă, de asemenea, o putere complexantă față de Fe^{3+}.

Combustibil din deșeuri vegetale și resturi menajere

Societatea ANVAR a pus la punct o metodă de obținere a unui combustibil gazos tratînd pe cale biologică deșeuri eterogene de proveniență urbană și vegetală, utilizînd în acest scop bacterii specifice și enzime. Această tehnică nepoluantă permite protecția mediului ambiant și o combustie fără degajare de compuși cu sulf.
Combustibilul astfel obținut este cu 40% mai ieftin decît gazele cu putere calorică ridicată, se prezintă sub formă de brichete de diferite mărimi, inodore, care nu se prăfuie și pot fi depozitate un timp nelimitat.
Noul combustibil înlocuiește în prezent cărbunele și lemnul, fiind utilizat atît în industrie, cît și în diferite domenii domestice.
În anul 1977 a fost inaugurată la Laval o uzină care aplică acest procedeu și utilizează combustibilul respectiv pentru a obține vapori. De asemenea, a intrat în funcțiune o unitate electrometalurgică în care se aplică această metodă.

Un nou antibiotic

O echipă de chimiști japonezi de la laboratoarele de cercetări de la Sankya și Chiba Cancer Centre au sintetizat și au determinat structura unui nou antibiotic activ față de micobacterii și, în special, față de anumite specii de bacili tuberculoși rezistenți la streptomicină.
Noul produs, denumit mimosamicină, este, așa cum rezultă din formulă, o chinonă heterociclică cu structură rar întîlnită printre antibiotice:



Structura a fost determinată prin analiză cu raze X și a fost confirmată de sinteza acestuia care pornește de la metil-6-izochinolenol-2, la rîndul său obținut din aldehidă metoxitoluică. Randamentul de fabricație ajunge la 80%.

Un fluid dielectric pentru condensatoare de mare putere

După cinci ani de cercetări intensive, societatea franceză Rhône — Poulenc în colaborare cu societatea suedeză Asea Kabel au pus la punct fabricarea unui fluid dielectric pentru condensatoare de putere. Noul fluid, neocapratul de benzil, este un ester neclorurat, cu proprietăți electrice remarcabile, care poate fi utilizat, în special, ca impregnant pentru condensatoarele de tensiune înaltă.
Acest lichid este ușor degradat de către bacteriile comune, iar diferitele teste de toxicitate au dat rezultate în favoarea utilizării lui.
Condensatoare cu asemenea fluid au fost pe piață începînd din 1977.

Procedeul Mitsubishi de reducere catalitică a oxizilor de azot

Societatea niponă Mitsubishi Chemical Industries a pus la punct o metodă de reducere catalitică cu amoniac a gazelor reziduale ce conțin NO_x, rezultate din industria acidului azotic. Aceste gaze se caracterizează printr-un volum relativ mic, densitate mare și conținut în oxizi de azot relativ ridicat.
Reducerea oxizilor de azot se realizează în prezența unui catalizator pe bază de titan, utilizînd un volum de amoniac stoichiometric necesar, temperatura de lucru fiind cuprinsă între 250 și 500°C. Randamentul de denitrificare este de aproximativ 90%.
În prezent, acest procedeu se aplică la patru instalații industriale de acid azotic, a cincea — cea de la Onahama — fiind în construcție.
Pentru denitrificare se folosesc trei catalizatori, și anume: MDN—100, utilizat în cazul temperaturilor ridicate, MDN—200, la temperaturi joase, iar MDN—300 la temperaturi de 300°C. Ceea ce este deosebit de important, este că ultimul catalizator nu este afectat de prezența prafului și a bioxidului de sulf.
În prezent, societatea studiază un procedeu nou într-o instalație-pilot de 110 000 Nm^3/h.

Membrane bipolare utilizate la regenerarea SO_2 din soluții

Conform procedeului Wellman-Lord de recuperare a bioxidului de sulf, acesta este absorbit din gazele reziduale prin spălare într-o soluție de sulfit de sodiu cu obținerea bisulfitului. Deoarece reacția este reversibilă, soluția de sulfit de sodiu se regenerează termic prin încălzire într-un evaporator, cu punerea în libertate a bioxidului de sulf sub formă pură și concentrată.
În cadrul conferinței naționale a societății American Chemical, firma Allied Chemical Corp., care proiectează instalații bazate pe procedeul Wellman-Lord, a anunțat că a pus la punct în instalația-pilot de la Morristown o metodă nouă de prelucrare a soluției de bisulfit de sodiu de la absorbție, care permite obținerea bioxidului de sulf, a sulfitului de sodiu și a hidroxidului de sodiu. Această metodă se bazează pe electrodializă cu membrană bipolară, consumul de energie fiind cu 50% mai mic decît în cazul electrolizei obișnuite. Membrana folosită este cation-selectivă și a fost pusă la punct de societățile nipone Asahi Glass și Tokuyama Soda.

· cooperare - dezvoltare

În instalațiile sale de la Saint Fons (Rhône) și de la New Brunswick — Statele Unite, divizia Chimie Fine a societății Rhône-Poulenc produce aldehidă salicilică atît pentru a satisface necesarul intern, cît și pentru export. De curînd, societatea amintită a hotărît să dubleze producția ambelor unități, odată cu perfecționarea procedeului actual, ca urmare a creșterii cererii pe piața mondială.

★

Societățile Tate-Lyle și Hercules Powder au format o filială comună care are ca sarcină principală fabricarea polizaharidelor pe strat microbian. În acest scop se construiește la Knowley, în apropiere de Liverpool, o instalație de 5 000 t/an, unde societatea Tate-Lyle montează o fabrică care va produce detergenți tip TAL pe bază de zaharoză.

★

Societatea mexicană Pemex a semnat un contract cu Pullman Kellogg privind realizarea a două instalații de amoniac, cu o capacitate de 1 500 t/zi fiecare. Acestea vor fi amplasate la Canduacan, Tabasco și vor intra în funcțiune în 1980.
În acest mod, producția zilnică de amoniac instalată de Kellogg pentru Organizația guvernamentală mexicană Pemex va ajunge la 8000 t/zi.

★

Societatea Sulzer Brosdin — Canada va livra pentru Canadian Industries Limited o mare instalație de

concentrare a soluției de sodă caustică, necesară pentru extinderea instalației de electroliză de la Bécancour, Québec.
Această instalație de evaporare în patru trepte va putea concentra mai mult de 400 t/zi soluție. Darea în producție va avea loc la începutul anului 1979.

★

După darea în funcțiune a instalației de cracare catalitică fluidă (FCC) de la Sisak — Jugoslavia, societatea Foster Wheller a început construcția fabricii de produse aromatice, care va fi pivotul principal al complexului petrochimic proiectat de compania INA. Tehnologia aplicată aparține societății UOP și permite obținerea anuală a 100 000 t benzen, 80 000 t toluen, 73 000 t *p*-xilen și 55 000 t *o*-xilen. Aceste produse aromatice sînt destinate fabricării a 60 000 t/an dimetiltereftalat, care va fi livrat uzinelor de poliester de la Varazdin și Pazin, de 40 000 și, respectiv, 60 000 t/an.

★

Monsanto a început lucrările de modernizare și dezvoltare a instalației de silice coloidală comercializată sub denumirea de „Syton", amplasată la Ruabon — Țara Galilor.
La încheierea lucrărilor prevăzute pentru acest an, producția va fi de circa trei ori mai mare. Această dezvoltare s-a impus nu numai ca urmare a creșterii necesarului, dar și datorită diversificării utilizării acestui produs.
După închiderea în 1976 a instalației de Syton de la Everett — S.U.A., unitatea de la Ruabon este singura producătoare care satisface cererea de acest produs pe plan mondial.

★

Societatea Haberland, una dintre cele mai importante din Europa, privind fabricarea produselor de gresare, a hotărît să remodeleze instalația sa actuală pentru tratarea uleiurilor uzate și să o aducă la circa 1,32 t/zi. În acest scop, a semnat un contract de colaborare cu societatea K T I, care va aplica propriul său procedeu, ce constă într-o distilare a uleiurilor, urmată de o hidrorafinare. Principalele caracteristici ale acestei metode sînt: lipsa poluării, producerea unui ulei de aceeași calitate cu cel inițial, consumuri reduse de energie.
Această instalație va fi printre cele mai importante din lume și va fi amplasată la Dollbergen, lîngă Hanovra. Ea va fi realizată în două etape, prima urmînd a fi gata la începutul anului 1979.

★

În Republica Populară Polonă, a intrat în funcțiune, la sfîrșitul anului 1977, la capacitatea proiectată de 38 000 t/an, instalația de bioxid de titan amplasată în cadrul combinatului de la Police, lîngă Szczecin. Produsul finit se utiliza în industria de vopsele, hîrtie, sticlă, satisfăcînd în acest fel necesarul intern.

★

Societatea americană Penwalt Corp. construiește în colaborare cu firmele nipone Japan Synthetic Rubber și Nippon Soda o instalație care va produce anual 4000 t *terț*-dodecilmercaptan.
Aceasta va fi amplasată în cadrul combinatului de la Nihongi al societății Nippon Soda.
Terț-dodecilmercaptanul se fabrică din tetramerpropilenă și hidrogen sulfurat și se utilizează la obținerea rășinilor sintetice și ABS. În prezent, necesarul intern al Japoniei (2500 t/an) se asigură din import.

★

Societatea iugoslavă Prva Inskra a semnat cu Syrycon Ltd., membră a grupului Bemex, un contract în valoare de 1 mil. lire privind proiectarea, livrarea de utilaje, precum și punerea în funcțiune a unei instalații de recuperare a acidului sulfuric cu o capacitate anuală de 30 000 t, care va fi amplasată în cadrul complexului de la Baric, din apropierea Belgradului.
Acidul sulfuric rezidual rezultat la fabricarea diizocianatului va fi mai întîi denitrat și apoi concentrat de la 70 la 93% într-un concentrator tip Chemico-Syrycon, după care poate fi recirculat.

★

De curînd, departamentul de inginerie al societății Grande-Paroisse a dat în funcțiune cu succes o instalație de acid azotic cu o capacitate de 1 250 t/zi, considerată ca cea mai mare din lume. Atingerea parametrilor proiectați s-a făcut într-un timp-record, respectîndu-se normele în vigoare în Olanda în ceea ce privește poluarea cu NO_x, limitată la 200 p.p.m.
Fabrica este amplasată la Gluiskil și aparține societății Compagnie Néerlandaise de l'Azote.
Studiile de detaliu au fost executate de Coppée-Rust Engineering din Bruxelles.

★

Societățile Solvay și Chemetics construiesc împreună pentru grupul american I.M.C., o instalație de clorat de sodiu cu o capacitate anuală de 35 000 t, care va fi amplastă la Orrington.
Noua unitate va fi echipată cu celule Chemetics și anozi Solvay, uscarea produsului finit realizîndu-se în pat fluidizat după noul procedeu Solvay. Intrarea în producție este prevăzută pentru sfîrșitul anului 1979.

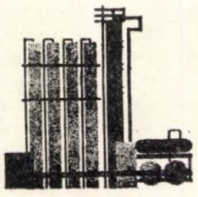
★

Societatea franceză P.U.K. a hotărît să-și modernizeze instalația de aluminiu de la Saint-Jean de Maurienne, în care scop va investi 195 mil. franci pentru construirea a 60 de celule de electroliză de un tip nou, mult perfecționat, care va produce anual 27 000 t. În acest fel, producția va ajunge la 90 000 t/an.
Investițiile se vor realiza în circa doi ani și au ca obiectiv nu numai montarea noilor celule, dar și modernizarea altor sectoare ale uzinei.
Aceste cuve de electroliză sînt rodul unei cercetări care a durat mai mult de 18 luni și se caracterizează printr-o intensitate de 175 000, față de 130 000 A, cît au cele existente și care urmează a fi dezafectate. De asemenea, prezintă avantajul că emisia de fluor se reduce la mai puțin de 300 t/an.

★

În cadrul complexului de la Yarimca — Turcia al societății Gubre Fabrikalari, la începutul acestui an a intrat în funcțiune instalația de fosfat monoamoniacal, cu o capacitate de 70 000 t/an. Aceasta lucrează după procedeul Pho SAI și a fost construită de societatea vest-germană Salzgitter.
Fosfatul monoamoniacal se va utiliza ca intermediar la fabricarea îngrășămintelor compuse, într-o instalație proiectată de firma engleză I.C.I., care urmează să producă la sfîrșitul acestui an la capacitatea de 200 000 t/an.

★



din țările socialiste

U.R.S.S.

În Uniunea Sovietică, la Sevcenko, în Kazahstan, se preconizează construirea unui mare complex petrochimic. Prima etapă a acestui complex care se construieşte cu ajutorul companiei franceze Litwin, constă din realizarea unor instalaţii de stiren şi polistiren. În cea de-a doua etapă se prevede realizarea unor instalaţii de piroliză, de polietilenă de înaltă presiune şi de polistiren rezistent la şoc. Pe aceeaşi platformă se are în vedere realizarea de instalaţii pentru fabricarea răşinilor poliamidice, a formaldehidei şi a răşinilor poliacetalice.

În cursul actualului plan cincinal, producţia de polimeri în Uniunea Sovietică va cunoaşte o importantă dezvoltare. Astfel, numai în R. S. S. Kazahă, în anul 1980, producţia de materiale plastice urmează să atingă 214 500 t din care 144 000 t vor reprezenta polistirenul care se va produce la Complexul petrochimic de la Sevcenko. În cadrul acestei dezvoltări, instalaţia de polietilenă de joasă presiune de la Juriev, construită în anul 1966, îşi va extinde capacitatea de la 23 000 la 35 000 t/an, iar cea de polipropilenă va fi extinsă de asemenea la 35 000 t/an.

În Republica Sovietică Federativă Socialistă Rusă, care dispune în prezent de 125 de instalaţii pentru fabricarea de materiale plastice, se vor mai construi şi se vor pune în funcţiune pînă în anul 1980 capacităţi de producţie suplimentare pentru 2 mil. t/an. În cadrul acestor noi capacităţi se vor produce răşini fenolice, ureoformaldehidice, poliesterice şi alchidice. De asemenea, se vor crea instalaţii cu capacităţi mari pentru producerea de polietilenă, polistiren şi policlorură de vinil la Omsk, Irkuţk, Stavropol şi Krasnoiarsk. Trebuie menţionat faptul că încă din anul 1976 producţia de materiale plastice a Republicii Sovietice Federative Socialiste Ruse a atins 2,3 mil. t.

★

Paralel cu producţia de materiale plastice, în cursul acestui plan cincinal în Uniunea Sovietică producţia de fibre chimice va cunoaşte, de asemenea, o puternică dezvoltare. Faţă de o producţie totală de fibre chimice de 955 000 t în anul 1975, în anul 1980 se prevede realizarea unei producţii de 1 450 000 t, ceea ce reprezintă un indice mediu anual de creştere de 8,9%.

Dintre fibrele artificiale trebuie menţionată creşterea producţiei de viscoză de la 513 800 t în 1975 la 596 000 t în 1980, cu un indice mediu anual de creştere de 3,2%. În privinţa viscozei, paralel cu creşterea producţiei are loc şi o profundă schimbare calitativă, în sensul că majoritatea vechilor întreprinderi se modernizează trecînd pe producţie de fibre polinozice sau pe alte sortimente de fibre cu rezistenţe mecanice superioare.

Producţia de fibre acetat va spori de la 41 100 la 53 700 t, prezentînd un ritm mediu anual de creştere de 5,4%, iar cea de fibre triacetat de la 6 700 la 23 200 t/an, între 1975 şi 1980, prezentînd un ritm mediu de creştere de 28,8%.

Producţia de fire şi fibre poliamidice va spori de la 230 200 t în anul 1975 la 427 000 t în anul 1980, marcînd un indice mediu anual de creştere de 13,4%, iar cea de fire şi fibre poliesterice de la 75 400 t în anul 1975 la 174 000 t în anul 1980, înregistrînd un ritm mediu anual de creştere de 18,3%.

Producţia de fibre polinitrilacrilice va spori de la 54 400 t în anul 1975 la 109 000 t în anul 1980, cu un ritm mediu anual de creştere de 15,2%.

Ca ritm de creştere a producţiei, locul întîi îl ocupă fibrele polipropilenice, a căror producţie va spori de la 2 900 t în 1975 la 23 000 t în 1980, cu un indice mediu anual de creştere de 53,8%.

În cursul acestui cincinal, şi mai precis anul trecut, a fost pusă în funcţiune o instalaţie de fibre din policlorură de vinil cu o capacitate de producţie de 16 000 t/an. De asemenea, se prevede dezvoltarea de fibre poliuretanice.

★

Uniunea Sovietică a încheiat la începutul acestui an un contract de cooperare pe o durată de 30 de ani cu guvernul din Maroc privind dezvoltarea exploatării zăcămintelor de fosfaţi din regiunea Meskala, situată la circa 80 km est de portul Esaviria, de la Oceanul Atlantic. Acest contract prevede atît exploatarea zăcămîntului de fosfaţi, cît şi construcţia unei căi ferate între port şi zona minieră, precum şi punerea la dispoziţie a instalaţiilor pentru transport şi depozitare.

În compensare, Marocul va livra Uniunii Sovietice roci fosfatice, superfosfat triplu şi acid fosforic. Livrările de acid fosforic către Uniunea Sovietică vor începe de la mijlocul deceniului următor, cu circa 2 mil. t/an, şi vor creşte la 10 mil. t/an, în momentul cînd exploatarea minieră va atinge capacitatea finală. Livrarea de superfosfat triplu şi de acid fosforic va începe mai devreme.

După ce cota-parte din investiţii pusă la dispoziţia obiectivului de către Uniunea Sovietică va fi compensată de Maroc prin livrarea de roci şi îngrăşăminte fosfatice, Marocul va livra în continuare aceste produse Uniunii Sovietice, primind în schimb ţiţei, cherestea şi produse chimice, inclusiv îngrăşăminte cu azot şi cu potasiu.

Valoarea investiţiilor necesare dezvoltării exploatării de zăcăminte fosfatice de la Meskala, inclusiv investiţiile conexe şi colaterale necesare funcţionării acestei exploatări miniere, transportului şi desfacerii produselor pe cale maritimă sînt estimate la peste două miliarde dolari.

Prin această dezvoltare care se va realiza în colaborare cu Uniunea Sovietică, Marocul va deveni la mijlocul deceniului următor cel mai mare producător de roci fosfatice, volumul anual al producţiei fiind estimat să atingă 47 mil. t/an. Rezervele zăcămintelor de la Meskala sînt estimate la 8—10 mrd. m^3.

R. P. Polonă

În R. P. Polonă se prevede construirea a două mari uzine de chimizare a cărbunilor. Prima urmează a fi pusă în funcţiune la Libiaz, în apropiere de Katowice. Această uzină va transforma orar 200 t cărbuni în 150 000 Nm^3 gaze, care după purificare vor fi folosite ca materie primă pentru următoarele instalaţii:

— o instalaţie de amoniac de 500 000 t/an;
— două instalaţii de uree de cîte 500 000 t/an;
— o instalaţie de oxoalcooli de 130 000 t/an.

În cea de-a doua etapă de dezvoltarea acestei uzine se prevede şi construcţia unei instalaţii de metanol cu o capacitate de producţie de 500 000 t/an.

Instalaţia de gazificare a cărbunilor a fost estimată la circa 250 mil. dolari, iar cele trei instalaţii chimice de valorificare a gazului de sinteză au fost împreună estimate la aceeaşi valoare.

Cea de-a doua uzină de gazificare a cărbunilor, evaluată, de asemenea, la 250 mil. dolari, s-a prevăzut a se construi lîngă Lodz şi va dispune tot de aceeaşi capacitate de gazificare a cărbunilor, respectiv 200 t/h cărbuni.

★

În R. P. Polonă se prevede construirea unui mare complex de produse aromatice şi fibre poliesterice. În cadrul acestui complex, care va fi amplasat la Pila, se vor construi o instalaţie pentru producerea de fire şi fibre poliesterice cu o capacitate totală de producţie de 67 000 t/an, o instalaţie de fibre poliesterice de 2 000 t/an, extinderea capacităţii de producţie a unei instalaţii de paraxilen construită în urmă cu şase ani de la 48 000 la 150 000 t/an şi construirea unei noi instalaţii de dimetiltereftalat cu o capacitate de producţie de 120 000 t/an, faţă de capacitatea instalaţiei existente, de 80 000 t/an. La complexul petrochimic de la Plock se va construi o instalaţie pentru separarea

benzenului cu o capacitate de producție de 72 000 t/an și se va dubla instalația existentă de etilenglicol, care dispune în prezent de o capacitate de producție de 30 000 t/an.

R. S. Cehoslovacă

La Bratislava, în R. S. Cehoslovacă, se prevede construirea unei instalații de polipropilenă cu o capacitate de producție de 30 000 t/an, iar la Zaluzi, a unei instalații similare cu o capacitate de producție de 80 000 t/an. După anul 1980 se prevede tot în Slovacia construirea unei instalații de poliacetat de vinil cu o capacitate de producție de 40 000 t/an, precum și a unei instalații de acid acetic.

Industria petrochimică din R. S. Cehoslovacă va cunoaște o amplă dezvoltare în cursul acestui cincinal. Astfel, numai capacitatea de prelucrare a țițeiului în rafinării va spori la 21 mil. t în anul 1980. Cea mai mare rafinărie din Cehoslovacia la sfîrșitul acestui cincinal va fi cea de la Bratislava, care va prelucra anual 9 mil. t țiței, urmată de cea de la Litvinov în nordul Boemiei, care va prelucra anual 6 mil. t țiței. Din cele 21 mil. t țiței necesare în anul 1980 Cehoslovacia va primi din Uniunea Sovietică 18 mil. t, urmînd ca restul de trei milioane tone să fie achiziționate din Orientul Mijlociu.

R. P. Ungară

Pentru fabricarea de rășini policondensate, R. P. Ungară exportă, pe baza unui contract recent încheiat cu Uniunea Sovietică, patru instalații de condensare dispunînd fiecare de o capacitate de producție de 15 000 t/an. Exportul de produse chimice al R. P. Ungare este prevăzut să sporească în acest an cu 11—12% față de anul anterior, iar producția cu 9—10%.

La Combinatul chimic Tisa de la Leninvaroș au loc în acest an ample lucrări de dezvoltare a instalației de piroliză. În cadrul acestei acțiuni se construiesc o instalație pentru extracția benzenului, cu o capacitate de producție de 70 000 t/an, și o instalație pentru separarea fracțiunii C_5, cu o capacitate de producție de 30 000 t/an, ca materii prime fiind folosite subprodusele rezultate de la instalația de piroliză, care dispune de o capacitate de producție de 250 000 t/an etilenă.

Din producția instalației de piroliză, pe baza unui acord de lungă durată, Ungaria exportă Uniunii Sovietice 130 000 t/an etilenă și 80 000 t/an propilenă, primind în schimb polietilenă de înaltă presiune, polietilenă de joasă presiune, polistiren, acrilonitril, etilenglicol și stiren.

* * *

recenzie

C. STRĂTULĂ, V. MORINOIU și GH. SORESCU: **Metode și programe de calcul al proceselor de distilare, fracționare și absorbție**. Ed. tehnică, 1976, 380 pag.

Monografia apărută, poate fi considerată o continuare și o completare a cărții lui F. Gothard și colaboratorii (Echilibre lichid-vapori, vol I editată de Academia R.S.R.) consacrată calculului echilibrelor de fază lichid-vapori. În această carte se aprofundează aspectele aplicative privind proiectarea instalațiilor industriale de distilare, fracționare și absorbție

În primul capitol se prezintă metode și programe de calcul pentru corelarea compozițiilor de echilibru a celor două faze. Relațiile de bază pentru calculul fugacităților componentei în fazele vapori și lichid sînt numeroase și relativ noi (de exemplu grupul de metode bazate pe presiunea de convergență) dar expuse oarecum nesistematic și fără o comparare consecventă a aplicabilității în diferite situații (ceea ce reprezintă de altfel o deficiență mai generală a literaturii din acest domeniu). Deosebit de utile sînt monografiile, care servesc la o evaluare rapidă și aproximativă, precum și scurtele expuneri privind calculul punctelor de rouă și fierbere, respectiv calculul echilibrelor l/v la amestecuri lichide polifazice. Sînt prezentate patru programe de calcul pentru fugacitățile vaporilor, două pentru fugacitățile în lichid, două programe auxiliare și unul de asamblare aparținînd autorilor.

În capitolul II se introduc ca variabile suplimentare cantitățile fazelor în echilibru, elucidînd problema determinării corecte a numărului de faze existente în diferite condiții și propunînd un program cu trei variante de calcul. Se schițează de asemenea algoritmul de calcul pentru vaporizarea adiabatică.

Capitolul III, constituind nucleul monografiei, este consacrat calculului detaliat al cantităților și compozițiilor fazelor în funcție de numărul de talere și de condițiile de alimentare și reflux în coloanele de distilare fracționată a amestecurilor multicomponente, ținînd cont de bilanțurile de material și termic și folosind informațiile termodinamice privitoare la volatilitățile relative. La două metode de calcul dintre cele 17 prezentate se introduc programe FORTRAN reprezentînd o contribuție proprie a autorilor, ca și subprogramele de bilanț termic și programele de calcul din capitolul IV destinate rezolvării problemei separării prin fracționare a unor amestecuri de hidrocarburi la care volatilitatea relativă depinde de compoziție. În timp ce capitolul V, prevăzut de asemenea cu un program de calcul tratează instalațiile de adsorbție, o tematică originală conține capitolul VI, care prezintă calculul reglării automate pe baza simulării comportării dinamice a instalațiilor industriale de separare lichid/vapori. Factorii cinetici și cei referitori la transferul de masă nu sînt tratați explicit în această lucrare. Această limitare este întrucîtva justificată de amploarea temei și de lipsa unor tratări sistematice în literatura de specialitate.

Se poate considera, în concluzie, că monografia pune la dispoziție proiectanților pentru industriile chimice și petrochimice o gamă importantă de metode de calcul și programe, accelerînd dimensionarea instalațiilor de distilare fracționată.

FL. DANEȘ

documentare

CHIMIE FIZICĂ. CINETICĂ. CATALIZĂ

Studiul interacțiunii ion-solvent în sisteme de alcool—acid clorhidric. S-a studiat forța electromotoare a sistemului de electrozi Pt/H_2 gaz/HCl alcool/Hg_2Cl_2/Hg. S-a determinat potențialul normal al electrodului de calomel cu alcool în metanol, etanol, 1-propanol și 1-butanol. S-a cercetat dependența de concentrație a coeficienților de activitate medii la concentrații depășind domeniul de valabilitate a teoriei Debye-Hückel și s-a constatat că abaterile de la teoria menționată se pot interpreta presupunînd o interacțiune puternică între ioni și solvent. Interacțiunea dintre ioni și solvent crește cu masa moleculară a acestuia din urmă. Acest fenomen poate constitui și explicația faptului că solubilitatea acidului clorhidric în alcooli crește considerabil cu masa moleculară a alcoolului.

RATKOVICS, F. și BARATI, I., Magy. Kém. Folyóirat, **84**, nr. 2, febr. 1978, p. 49—54.

Considerații cu privire la determinarea rigidității unui gel și la tixotropie. Deoarece denumirile de „tixotropie" și de „tixotrop" sînt folosite deseori pentru proprietăți reologice care nu au legătură cu tixotropie și datorită faptului că această noțiune este foarte des definită în mod greșit, metodele de măsurare pentru această proprietate sînt bazate pe premise false. Scopul articolului este definirea exactă a noțiunii de tixotropie. Autorul pornește de la concepția că un sistem tixotrop este definit de următoarele caracteristici: o viscozitate „constantă" peste un domeniu larg de forfecare; rigiditatea gelului; tixotropia, adică valoarea care arată cît de repede se distruge rigiditatea unui gel. Aceste considerente conduc la o cale pentru caracterizarea unei substanțe tixotrope. Ele au permis autorului să stabilească metode pentru determinarea rigidității și a viscozității unui gel, precum și a constantelor de tixotropie, metode care sînt prezentate în articol.

EPPRECHT, A. G., Farbe Lack, **84**, nr. 2, febr. 1978, p. 86—89.

Comportarea electrochimică a etilenglicolului și a produselor sale de oxidare pe electrodul de platină, I. Electroreducerea oxocombinațiilor bifuncționale cu doi atomi de carbon, în mediu acid. În articol se arată că în cursul oxidării în mediu acid a etilenglicolului pe un electrod de platină platinată, se formează și produse, care se reduc cu o viteză considerabilă la potențiale nu mult mai pozitive decît potențialul de echilibru al electrodului de hidrogen. În vederea interpretării fenomenului observat, s-a studiat hidrogenarea electrochimică, respectiv hidrogenarea catalitică pe un electrod de platină platinată, respectiv pe un catalizator de pulbere de platină, în mediu acid a produselor de oxidare a etilenglicolului ($HOCH_2CHO$, OHC—CHO, $HOCH_2$—COOH, OHC—COOH, HOOC—COOH). Viteze de reducere sesizabile au fost constatate numai în cazul oxocombinațiilor. S-a arătat că reacțiile de hidrogenare pot fi observate numai cu condiția respectării unei anumite metodici experimentale. În privința vitezei de hidrogenare, respectiv de hidrogenare electrochimică, s-a stabilit următoarea ordine: $HOCH_2$—CHO > OHC—CHO ⩾ OHC—COOH. Drept rezultat al hidrogenării electrochimice, respectiv al hidrogenării aldehidei glicolice și a glioxalului se formează în cea mai mare parte etan, probabil cu formarea intermediară de acetaldehidă. Rezultatele experimentale confirmă în mod univoc că în cursul oxidării etilenglicolului se pot forma cantități apreciabile de aldehidă glicolică sau glioxal, respectiv ambii compuși.

HORÁNYI, GY., INZELT, GY. și SZETEY, Z., Magy. Kém. Folyóirat, **84**, nr. 2,, febr. 1978, p. 61—68.

O explicație a participării semnalate a electronilor hidratați, ca intermediari în reacții de reducere electrochimică. Se examinează diverse sugestii privind faptul că, $e_{(aq)}$ este implicat ca reactiv în reacții de reducere la electrozi metalici. Se arată că se poate elabora o metodă experimentală pentru verificarea participării $e_{(aq)}$ Rezultatele acestei verificări demonstrează că teoria convențională implicînd un transfer de electroni direct de la electrod la speciile care sînt reduse, furnizează cea mai bună explicație a procedeului de reducere în soluții apoase.

DUNCAN, J. R. și WRIGHT, G. A., Can. J. Chem., **56**, nr. 1, 1 ian. 1978, p. 17—23.

Formarea complecșilor de glicol-borat în mediu apos, IV. Determinarea datelor termodinamice ale complecșilor pe baza dependenței de temperatură a constantelor de stabilitate. S-au determinat valorile $\Delta H°$ și $\Delta S°$ ale complecșilor anionici de borat—glicol pe baza dependenței de temperatură a constantelor de stabilitate măsurate între 15 și 45°C. Au fost studiați complecși ai etilenglicolului, 1,2-propilenglicolului, glicerolului, D-manitolului și D-sorbitolului în soluții cu tăria ionică de 0,004 și 0,008. Relația dintre $\log\beta$ în raport cu T^{-1} nu este complet lineară, astfel încît valorile $\Delta H°$ și $\Delta S°$ pot fi considerate drept constante termodinamice supuse erorilor aproximației lineare. Conform rezultatelor, în inelele BOCCO cu cinci membri, legătura COB are un caracter covalent decisiv. În complecșii cu liganzi conținînd mai mult de două grupe OH alcoolice, se formează noi inele cu legături de hidrogen, a căror structură probabilă este dată pe baza modelelor de calotă. Coordinarea celui de al doilea ligand glicolic la ionul borat este însoțită de o deshidratare considerabilă a ionului complex. Hexitoboratii au o structură specială, și anume, catena carbonică înconjoară aproape complet atomul de bor central, purtînd sarcina negativă.

PAAL, T., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **95**, nr. 1, 1977, p. 31—40.

Studiul calorimetric al soluțiilor micelare, II. Entalpia standard a formării micelelor în sistemul octanoat de sodiu-decanol-apă și entalpia de tranziție a octanoatului de sodiu din apă în decanol apos. Cunoașterea căldurilor de dizolvare a sistemelor de soluții micelare cu diferite compoziții oferă posibilitatea determinării efectului termic, respectiv a entalpiei standard de formare de micele, iar pe această bază se pot evalua relațiile de stabilitate a sistemelor cu diverse raporturi molare $nH_2O/n\ NaC_8$, în faza L_2. Utilizînd rezultatele determinărilor calorimetrice efectuate pe sisteme de octanoat de sodiu-apă-decanol, autorii au calculat entalpia de tranziție a octanoatului de sodiu din soluție apoasă în soluție apoasă decanolică, de unde au tras concluzii cu privire la solubilitatea octanoatului de sodiu în sistemul de soluție micelară ternară, corespunzătoare, în funcție de concentrația decanolului.

BEDŐ, ZS. și BERECZ, E., Magy. Kém. Folyóirat, **84**, nr. 2, febr. 1978, p. 55—58.

Asocierea hexametilfosfortriamidei și a hexametilfosfortiotriamidei cu fenoli. S-a studiat asocierea amidelor menționate cu fenol și cu alți opt fenoli *p*-substituiți, prin spectrometrie în I.R. apropiat. Pentru fiecare sistem s-au determinat, la temperaturile de 15, 25, 35 și 45°C, valorile constantei de echilibru pentru complexul 1:1, iar la temperatura de 25°C, mărimea entapliei de asociere și deplasarea frecvenței caracteristice vibrației OH (Δ_{OH} în cm^{-1}). S-au calculat variațiile entropiei și ale entalpiei libere în asocierea prin legătură de hidrogen. Logaritmul constantei de echilibru se corelează liniar cu constanta τ a substituentului din fenol, în cazul fiecărei amide, de asemenea și deplasarea frecvenței amintite.

JARVA, M., Finn. Chem. Lett., nr. 2—3, febr.-mart. 1978, p. 67—70.

Studiul cinetic al hidrogenării etilenei pe catalizatori de platină cu pori și fără pori, la presiuni supraatmosferice. S-a studiat hidrogenarea catalitică a etilenei la presiuni mai mare decît cea atmosferică, pe catalizatori de platină pe suport de oxid de aluminiu, din pulbere de platină presată, respectiv sinterizată, precum și dintr-o placă de platină netedă, într-un aparat cu circulație închisă, pînă la presiuni totale de 5 atm, în domeniul de temperaturi cu-

prinse între —30 şi +80°C. Concluziile trase au fost următoarele: catalizatorii poroşi examinaţi nu se pretează la studii cinetice, în condiţiile experimentale date, datorită unor fenomene de transport de masă şi de căldură; placa netedă de platină este adecvată pentru studii cinetice deoarece în acest caz nu are loc o supraîncălzire locală a catalizatorului; ca rezultat al căldurii de reacţie, iar difuziunea reactanţilor pe suprafaţa catalizatorului nu este determinată de viteză; pe placa de platină, energia aparentă de activare este de 46 ± 4 kJ/mol; pe catalizator din placă de platină, raportul dintre vitezele de reacţie iniţiale, măsurabile pe suprafaţă, pe catalizatorul pretratat cu O_2, respectiv cu H_2, este de circa 20 : 1.

BUELLA, F., FÖLKL, P., MÓGER, D. şi SZAKÁCS, S., Magy. Kém. Folyóirat, **84**, nr. 2, febr. 1978, p. 86—90.

Cinetica polimerizării prin radicali. XXVII. Studiul capacităţii de reacţie prin radicali a azobenzenilor disubstituiţi în 3,3', respectiv în 4,4', la polimerizarea acetatului de vinil. În articol se studiază efectul inhibitor al cîtorva azo-benzeni disubstituiţi în 3,3', respectiv 4,4' asupra polimerizării iniţiate la 50°C a acetatului de vinil cu azobis-izobutironitrilul. S-a constatat că efectul inhibitor al acestor compuşi se datoreşte capacităţii lor de a adiţiona radicali, în urma acestei adiţionări formîndu-se radicali de tip hidrazil, cu reactivitatea scăzută. Mecanismul reacţiei de inhibare a fost demonstrat prin măsurători de RES precum şi cinetice (stoichiometrice). Valoarea raportului k_5/k_2, caracteristic pentru eficacitatea inhibitorilor, a fost determinat pentru cazul a nouă substituenţi. S-a constatat că substituenţii donori de electroni micşorează reactivitatea prin radicali a grupei azo aromatice, în timp ce substituenţii acceptori de electroni o măresc. Efectul substituenţilor este bine redat de ecuaţia Hammett, valoarea constantei de reacţie fiind $\rho = +0{,}53$.

SZAKÁCS, S., JÓKAY, L., FÖLDES-BEREZSNICH, T. şi TÜDÖS, F., Magy. Kém. Folyóirat, **83**, nr. 12, dec. 1977, p. 564—568.

Reacţia catalitică eterogenă dintre oxidul de carbon şi oxidul azotos pe oxidul de mangan şi oxidul cobalto-cobaltic. S-a studiat reacţia oxidului de carbon şi a oxidului azotos catalizată de MnO, între 493 şi 573K, şi de Co_3O_4, între 383 şi 490K. Energia de activare aparentă pe MnO este de 130 ± 4 kJ.mol^{-1}, în timp ce în cazul Co_3O_4 se observă o modificare de 31 ± 4 pînă la 105 ± 4 kJ. mol^{-1} la 450K. Etapa determinantă de viteză a reacţiei catalizate de MnO este asociată cu reacţia de suprafaţă dintre CO şi N_2O, într-un mod similar celui arătat anterior pentru NiO; în cazul Co_3O_4, etapa determinată de viteză este legată de formarea unui carbonat intermediar pe suprafaţă. Modificările lui E_A pot fi o consecinţă a reacţiei de suprafaţă care are loc prin intermediul unei reacţii redox în regiunea de temperaturi joase; la temperaturi ridicate, reacţia de suprafaţă are loc în trepte, datorită prezenţei pe suprafaţă a unor forme de carbonaţi diferite atît ca structură, cît şi din punct de vedere energetic.

KRUPAY, B. W. şi ROSS, R. A., Can. J. Chem., **56**, nr. 1, 1 ian. 1978, p. 10—16.

Constante de viteză absolută pentru autoxidarea hidrocarburilor. Constante de viteză şi parametri Arrhenius pentru reacţia radicalilor de peroxizi *terţ*-butil cu 3-metilpentanul. Autoxidarea 3-metilpentanului în prezenţă de hidroperoxid de *terţ*-butil dă, după reducere cu trifenilfosfină, drept produse principale ale reacţiei 3-metil-3-pentanol şi 3-metil-2-pentanol. Constanta de viteză globală pentru reacţia $(CH_3)_3COO^{\cdot}$ cu substratul, la 30°C, este $0{,}008 \pm 0{,}001$ mol^{-1}s^{-1}; această valoare este formată din k/C—H *terţ* $= 0{,}007 \pm 0{,}001$ mol^{-1}s^{-1} şi k/C—H sec. $= 0{,}002 \pm 0{,}0001$ mol^{-1}s^{-1}. Produsele de cooxidare a cumenului şi 3-metilpentanului în prezenţa de hidroperoxid de *terţ*-butil se formează cu randamente corespunzătoare acestor constante de viteză relative la valoarea de 0,16 mol^{-1}s^{-1} pentru cumen. Ecuaţiile lui Arrhenius pentru reacţia $(CH_3)_3COO^{\cdot}$ cu C—H *terţ.* şi C—H *sec.* al 3-metilpentanului în raport cu ecuaţia Arrhenius pentru reacţia $(CH_3)_3COO^{\cdot}$ cu cumenul ($\log (k_{10}/\text{mol}^{-1} \cdot s^{-1}) = (8{,}7 \pm 0{,}3) - (13{,}2 \pm 0{,}4)/\theta$ sînt, respectiv:

$$\log (k_4(t)/(\text{mol.}^{-1}s^{-1}) = (9{,}5 \pm 0{,}5) - (16{,}3 \pm 0{,}7)/\theta$$

$$\log (k_4(s) \text{ per H}/\text{mol}^{-1}s^{-1}) = (8{,}9 \pm 0{,}7) - (17{,}5 \pm 0{,}8)/\theta$$

unde $\theta = 2{,}303$ RT kcal·mol^{-1}.

HOWARD J. A., CHENIER, J. H. B. şi HOLDEN, D. A., Can. J. Chem. **56**, nr. 2, 15 ian. 1978, p. 170—175.

Contribuţii la cunoaşterea reacţiilor de cracare. III. Reacţii catalitice ale propanului pe H-mordenit. Noi concepţii asupra naturii chimice a centrelor active. Pe NH_4-mordenitul dezamonizat, propanul se dehidrogenează printr-o reacţie primară, independentă de presiunea parţială a olefinei şi crachează cu formare de metan şi etilenă. În afară de acesta mai are loc o reacţie dependentă de presiunea parţială a olefinei, produsul de reacţie fiind etanul. S-au determinat ordinele de reacţie, energiile de activare aparente şi constantele vitezelor de reacţie ale celor trei reacţii, în funcţie de temperatura tratamentului preliminar al catalizatorului zeolitic. Din variaţiile activităţii şi selectivităţii cu creşterea temperaturii de tratament preliminar, pe de o parte, şi din modificările structurale arătate ale zeoliţilor la diferite tratamente prealabile, pe de altă parte, se trage concluzia că, activarea hidrocarburilor parafinice pentru toate cele trei reacţii are loc prin cationi AlO^+ acţionînd ca baze Lewis, cu formarea unui carbanion. Se deduce de aici că, la mecanismul de cracare mai participă şi centre Broensted acide, iar formarea etanului se datoreşte unei reacţii de suprafaţă între carbanion şi ionii de carbeniu formaţi prin chimiosorbţia olefinelor pe centrele Broensted.

BEYER, H. K., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **95**, nr. 1, 1977, p. 41—54.

Reducerea catalitică a oxidului de azot. Studiul formării şi reacţiilor complexului de izocianat superficial pe paladiu pe suport. În articol se studiază formarea şi capacitatea de reacţie a complecşilor de izocianat pe Pd/Al_2O_3 prin determinări de adsorbţie şi cu ajutorul unui spectrofotometru în IR cuplat cu un spectrometru de masă. Cercetările de adsorbţie au arătat că, în cursul adsorbţiei amestecului de NO—CO, cantitatea de gaze fixate este considerabil mai mare decît suma gazelor adsorbite separat. Conform măsurătorilor spectroscopice în IR., banda de la 2264 cm^{-1}, datorită izocianatului legat covalent are o intensitate maximă la aproximativ 270°C. Formarea izocianatului de suprafaţă a fost observată chiar la o temperatură foarte scăzută, de circa 150°C. Izocianaţii au fost puşi în evidenţă şi pe suprafeţe oxidate şi în prezenţa unui exces de NO. Capacitatea de reacţie a izocianatului superficial a fost examinată în prezenţa a diferite gaze. La 200°C, efectul gazelor a fost următorul: $H_2O \geqslant O_2 > H_2 > NO >$ vid, pe cînd la 300°C: $H_2O > O_2 > NO \gg H_2 >$ vid $>$ CO. Prin analiză spectrometrică de masă s-a demonstrat că în reacţia dintre izocianatul de suprafaţă şi apă se formează amoniac. Autorii propun un mecanism privind formarea şi descompunerea izocianatului.

SOLYMOSI, F. şi SÁRKÀNY, J., Magy. Kém. Folyóirat, **83**, nr. 12, dec. 1977, p. 557—564.

Aromatizarea izobutenei în prezenţă de catalizatori de oxizi de Ga, In, Tl. Problema utilizării fracţiunii C_4, obţinute la cracarea cu vapori de apă a petrolului, este mult discutată. În special este studiată reacţia de oxidare la presiune parţială de oxigen a izobutenei în domeniul de temperatură 300—600°C. Catalizatorii folosiţi în acest scop sînt oxizii metalelor din grupa a 3-a B (Ga_2O_3, In_2O_3, Tl_2O_3). Autorii au studiat comportarea acestor catalizatori la reacţia de dehidrociclomerizarea izobutenei în prezenţă de oxigen. Sînt descrise prepararea catalizatorilor şi aparatura experimentală. Au fost urmărite productivitatea, în funcţie de temperatură, la folosirea celor trei catalizatori şi influenţa presiunii parţiale de oxigen atît asupra productivităţii în metacroleină a celor trei catalizatori la 400 şi 500°C cît şi

asupra productivităţii în dimer la aceleaşi temperaturi şi folosind aceiaşi catalizatori, dimerul fiind 2,5-dimetil-1,5-hexadiena. Mecanismul de reacţie prevede o etapă preliminară de dimerizare oxidativă şi o etapă de aromatizare a acestui intermediar. Oxizii puri utilizaţi drept catalizatori s-au dovedit a fi polifuncţionali prezentînd atît activitate dimerizantă, cît şi activitate aromatizantă.

CENTOLA, P., DEL ROSSO, R. şi MAZZOCCHIA, C., Chim. Ind. (Milano), **60**, nr. 2, febr. 1978, p. 91—94.

INGINERIE CHIMICĂ

Cu privire la principiul reversibilităţii microscopice. Aşa-numita „termodinamică a proceselor ireversibile" („Termodynamics of Irreversible Precesses") a dobîndit recent o importanţă crescîndă pentru ingineria chimică, deoarece pînă în prezent numai puţine probleme concrete şi-au găsit soluţionare cu ajutorul acestei teorii. Se ştie că teoria termodinamicii proceselor ireversibile depinde între altele de premisa fundamentală care se referă la principiul reversibilităţii microscopice, dar cu implicarea anumitor restricţii. În articol sînt discutate unele formulări macroscopice ale principiului reversibilităţii microscopice. Sînt analizate o serie întreagă de sisteme care includ fenomene ireversibile, ca de exemplu conductibilitatea calorică, viscozitatea, viscoelasticitatea, difuziunea şi diverse reacţii chimice, arătîndu-se pentru fiecare sistem analizat dacă principiul reversibilităţii microscopice este aplicabil sau nu.

ASTARITA, G., Ing. Chim. Ital. ,**14**, nr. 1—2, ian.-febr. 1978, p. 1—8.

Descrierea, cu ajutorul modelului de difuziune, a proceselor de mişcare la sisteme disperse discret. Modelul de difuziune este folosit uzual în chimie fizică şi în inginerie chimică şi termică pentru descrierea proceselor de transport care se produc în amestecuri, aceste amestecuri fiind sisteme dispersate molecular, ca de exemplu amestecuri de gaze sau soluţii reale. În articol este cercetată aplicabilitatea acestui model la procese de transport în amestecuri alcătuite din elemente dispersate grosier, adică a elementelor ale căror dimensiuni liniare depăşesc ordinul de mărime de 1 μm. Sînt discutate condiţiile în care modelul de difuziune pentru colective de particule suspendate într-un mediu-suport în curgere turbulentă reprezintă o aproximare satisfăcătoare: colectivul de particule cuprinse într-un volum mic în comparaţie cu lungimea caracteristică a configuraţiei de curgere trebuie să fie suficient de mare pentru interpretarea concentraţiei particulelor şi a coeficienţilor de transport ca variabile de cîmp; durata unei „etape parţiale" a mişcării particulei, exprimată prin scala integrală Lagrange, trebuie să fie cu mult mai mică în comparaţie cu durata medie de rezidenţă în spaţiul de curgere. În final sînt discutate cazuri în care mişcările particulelor suspendate în curgere turbulentă pot fi reprezentate ilustrativ cu ajutorul modelului de difuziune.

EBERT, F., Chem. Ing. Tech., **50**, nr. 3, mart. 1978, p. 181—187

Program pentru determinarea temperaturii flăcării adiabatice şi a compoziţiei. Se prezintă un program de calcul pentru calculul temperaturii flăcării adiabatice şi a compoziţiei pentru reacţia globală: $aH_2S + bO_2 + 3{,}763\ bN_2 + cCO_2 = pH_2S + qO_2 + rN_2 + sCO_2 + tSO_2 + uH_2O$. Programul este scris în formă modulară astfel încît poate fi adaptat şi altor sisteme. Programul este descris în amănunt şi redat în întregime în articol. De asemenea se aplică în rezolvarea a două exemple concrete.

ANTHONY, E. J. şi POWELL, M. F., Riv. Comb. (Milano), **31**, nr. 11—12, noiemb. — dec. 1977, p. 361—370.

Progrese în cercetarea proceselor ajutorul tehnicii cu izotopi radioactivi. Tehnica radionucli- 'or constă în aplicarea unor substanţe radioactive, adică ţătoare de radiaţii, la măsurarea unor funcţiuni analitice 'dentificare. La folosirea trasorilor radioactivi este de aceea important să se folosească la verificări pe scară industrială numai acele substanţe care au timp de injumătăţire de maximum cîteva zile. Tehnica cu trasori radioactivi are o contribuţie esenţială la urmărirea mişcărilor legate de modificările şi transformările de materiale care se produc în instalaţii industriale prezentînd avantajul unor măsurători, lipsite de contact, ale unor fluxuri de materiale marcate radioactiv în condiţii uneori anevoioase (presiuni înalte sau temperaturi ridicate), fără să fie necesare intervenţii în sistem, şi în locuri diferite. În articol sînt descrise şi discutate cîteva aplicaţii ilustrative ale tehnicii cu trasori radioactivi: cercetări cu trasori radioactivi la cuptoare rotative, fiind posibilă pe această cale împărţirea în zone de proces şi o localizare a dezvoltării de praf; la un amestecător cu melc a fost posibilă stabilirea pe această cale acţiunea lui de amestecare şi de transport; la două bazine de limpezire a fost posibilă stabilirea diferenţelor la mecanismele de mişcare ale fazei lichide atunci cînd, pe lîngă încărcarea hidraulică, pot influenţa variante constructive ale jgheaburilor de prea-plin.

MERZ, A. şi VOGG, H., Chem. — Ing. — Tech., **50**, nr. 2, febr. 1978, p. 108—115.

Pierderea de presiune şi transferul de căldură în condiţii neizotermice pentru curgerea nelaminară staţionară şi pulsatorie în tuburi orizontale. Pierderea de presiune în conducte orizontale în cazul curgerii laminare „neizotermice" poate fi considerabil diferită de cea a curgerii izotermice la aceeaşi viteză de curgere. Aceasta se datoreşte variaţiilor de viscozitate şi de densitate în lungul tubului, care influenţează apreciabil profilul de viteză. O rezolvare teoretică a acestei probleme conduce la ecuaţii de transfer de căldură şi de mişcare greu de rezolvat astfel încît sînt mai utile corelaţii empirice. Autorii propun o corelaţie între pierderea de presiune neizotermică şi izotermică pentru lichide nenewtoniene în curgere laminară şi raportul dintre numerele Nusselt în condiţii neizotermice şi izotermice. Această corelaţie este satisfăcătoare şi în cazul unei remarcabile influenţe a convecţiei libere, în prezenţa unor gradiente înalte de temperatură radială. La experimentările efectuate în cazul curgerii staţionare şi pulsatorii nu s-a obserbat o influenţă semnificativă a pulsaţiilor asupra vitezei transferului de căldură şi a pierderii medii de presiune.

SICARDI, S., BALDI, G. şi GIANETTO, A., Ing. Chim. Ital., **14**, nr. 1—2 ian. — febr. 1978, p. 9—13.

Transferul de căldură cu modificare de fază în procese de inginerie chimică. În multe procese tehnologice are loc un transfer de căldură la o substanţă care trece concomitent în altă fază. Exemple sînt procesele de condensare, vaporizare, topire, solidificare, sublimare sau desublimare. Caracteristica unor asemenea procese este formarea unei faze noi pe seama celei existente, astfel încît devine prezentă o interfaţă mobilă între faze. Teoriile clasice pentru calcularea transferului de căldură au fost stabilite pentru substanţe pure. În procesele industriale intervin însă totdeauna amestecuri multicomponente ale căror componente se repartizează diferenţiat pe faze. Ca urmare, transferul de căldură concomitent cu modificarea de fază depinde de faptul dacă lichidul este omogen sau este alcătuit din mai multe faze. Astfel, la condensarea unor amestecuri de vapori cu formarea unui lichid omogen, temperatura la interfaţă se modifică sensibil, fapt care nu trebuie neglijat la calculele de transfer de căldură recurgîndu-se pînă în prezent la anumite premise de aproximare, inutile. Şi în cazul cînd condensatul este format din lichide nemiscibile între ele, coeficienţii de transfer de căldură pot fi stabiliţi cu bună aproximaţie. Trebuie să se ţină seamă, însă, de o rezistenţă calorică suplimentară atunci cînd are loc o condensare de vapori pe un film de lichid nemiscibil cu condensatul. Coeficienţii de transfer de căldură la vaporizarea unui amestec omogen de lichide rezultă din coeficienţii de transfer de căldură ai componentelor pure şi din termeni de corecţii pentru compoziţia diferenţiată a lichidului şi a vaporilor. În cazul vaporizării unor lichide nemiscibile, transferul de căldură este determinat de proprietăţile fazei lichide adiacente suprafeţei încălzite.

STEPHAN, K., Chem. Ing. Tech., **50**, nr. 2, febr. 1978, p. 100—107.

Posibilitatea intensificării proceselor de transfer de masă în sistemul solid-lichid. S-a cercetat posibilitatea intensificării proceselor de transfer de masă în sistemul solid-lichid, prin utilizarea efectului de transformare a energiei curentului electric alternativ de joasă tensiune în energie mecanică și termică, nemijlocit în masa pulpei prelucrate. În acest scop, s-a utilizat o instalație specială, alimentată de la rețeaua de curent alternativ monofazic de 220 V, în care s-a cercetat experimental viteza de extracție a fierului dintr-un concentrat ilmenitic, în soluție 18—20% HCl (S: L = 1: 8) și viteza de extracție a antimoniului dintr-un concentrat de flotație, în soluție alcalină de sulfură (OH^-— 18 g/l, S^{2-} — 50 g/l; S: L = 1:8). S-a stabilit că prin înlocuirea în procesele arătate a agitării mecanice prin procedeul electrohidraulic propus, viteza extracției a crescut de 60—100 ori, iar calitatea produselor finite a depășit valorile obișnuite. În prezent, procedeul se experimentează într-o instalație mărită de laborator.

INIUȘKINA, T. L., J. Pricl. Him., 51, nr. 3, mart. 1978, p. 631—633.

Stabilirea în prealabil a proprietăților de dinamică a fluidelor la coloane de extracție cu talere de sită, fără pulsații. În coloanele de extracție cu talere de sită transportul de materie are loc între două faze lichide nemiscibile; faza dispersă este repartizată, cu ajutorul talerelor, în faza continuă. Aparatele sînt simple din punct de vedere constructiv și corespund cerințelor: repartizare uniformă a fiecărei faze pe fiecare diametru, formă simplă pentru traseul curgerii, o interfață mare de faze referitoare la unitatea de volum a aparatului. Ele se caracterizează prin străbaterea relativ mare a fazelor și o eficiență bună a talerelor. Cînd proprietățile de dinamica fluidelor nu sînt schimbate, atunci rezultatele obținute pe scară pilot pot fi folosite direct pentru instalații industriale, domeniul de aplicare a coloanelor fiind limitat numai de limita fluxului, încărcarea minimă la o străbatere uniformă a telerelor de sită, precum și de înălțimea maximă și minimă a stratului fazei disperse. Factorii care influențează semnificativ calcularea în prealabil limitele de încărcare ale unui taler sînt; curgerea volumară a celor două faze, diametrul relativ liber al talerelor, diametrul orificiilor, diferență de densitate între faze și tensiunea interfacială. Un dezavantaj îl prezintă mai ales densitatea minimă de energie realizabilă pentru repartizarea fazelor, care conduce la o sensibilitate mare față de efectele la interfețe.

MEWES, D. și PILHOFER TH., Chem. Ing. Tech., 50, nr. 3, mart. 1978, p. 203—211.

Calculul capacității de separare a hidrocicloanelor. A fost confirmată experimental posibilitatea aplicării teoriei stohastice a proceselor de separare pentru calculul hidrocicloanelor. Cercetările, efectuate pe suspensii apoase de cuarț, silicat de aluminiu, Al_2O_3 și $CaCO_3$ de diferite granulații și la raporturi variabile L: S, au dus la formularea unor expresii matematice necesare pentru calculul parametrilor constructivi ai hidrocicloanelor. De asemenea, a fost elaborat modul de calcul pentru determinarea gradului de antrenare a fazei solide, în funcție de dimensiunile hidrociclonului și de regimul de lucru.

KUTEPOV, A. M., NEPOMNEAȘCII, E. A., TERNOVSKI, I. G., PAȘCOV, V. P. și KONOVALOV, G. M., J. Pricl. Him., 51, nr. 3, mart. 1978, p. 614—619.

Estimarea depunerilor în aparatura tehnologică. Depunerile de murdărie în mantaua schimbătoarelor de căldură, pe pereții tuburilor acestora, în cuptoare etc. determină rezistențe la transferul de căldură. Ecuația empirică a lui Kern, care exprimă rezistența la transferul de căldură datorită depunerilor, în funcție de viteza de depunere, de timp și de rezistența specifică, este soluționată prin întocmirea a trei nomograme prezentate în articol. Pentru folosirea acestor nomograme este necesară cunoașterea rezistențelor față de transferul de căldură la două valori de timp. Procedura propusă este expusă în detaliu și permite rezolvarea rapidă a subiectului.

ZANKER, A., Hydrocarbon Proc., 57, nr. 3, mart. 1978, p. 145—148.

COROZIUNE

Contribuție la mecanismul de acționare a fosfaților ca inhibitori de coroziune în ape. Mecanismul de inhibare a coroziunii fierului în ape de către fosfați depinde de forma ionilor de fosfați. Astfel, ionii $H_2PO_4^-$ introduși cu o soluție de fosfat trisodic, adusă cu acid sulfuric la $pH = 5$, formează cu ionii Ca^{2+} și Mg^{2+} prezenți în apă particule coloidale încărcate pozitiv, liofobe, care sînt adsorbite pe porțiunile catodice ale suprafeței metalice. Echilibrul de adsorbție a coloizilor este exprimat prin izoterma lui Frumkin: $\theta/(1-\theta)\exp.(-2{,}55-\theta) = 2530.c_{PO_4^{3-}}$. De aici se calculează entalpia standard a adsorbției particulelor coloidale formate în apă:

$\Delta G^0_{ads} = -28{,}4$ kJoule · mol^{-1} ($= -6{,}8$ kcal · mol^{-1}).

Valoarea pozitivă a constantelor f în izoterma de adsorbție a lui Frumkin indică rolul dominant al forțelor intermoleculare în stratul de adsorbție, care acoperă influența neomogenităților suprafeței metalice. În aceste condiții, ionii fosfat constituie un inhibitor sigur al coroziunii și încrustării fierului și oțelului în ape, la concentrații de 25 p.p.m. PO_4^{3-} sau circa 19 p.p.m. P_2O_5.

ANDRZEJACZEK, B., Korrosion, 9, nr. 2, 1978, p. 72—84.

CHIMIE ANORGANICĂ

Procesul de descompunere termică a sulfitului de calciu. Există diferite păreri cu privire la procesul de descompunere a sulfitului de calciu, atît în ceea ce privește temperatura de descompunere cît și în ceea ce privește natura produselor de reacție. Autorii au urmărit acest proces la temperaturi sub 880°C și în curent de argon drept gaz inert. Desfășurarea lui a putut fi stabilită pe baza datelor obținute prin analize termogravimetrice și termodiferențiale. S-a dedus că în totalitate procesul constă din următoarele reacții: peste circa 600°C se produce descompunerea sulfitului de calciu în oxid de calciu și bioxid de sulf: $CaSO_3 \rightarrow CaO + SO_2$; peste circa 680°C are loc descompunerea sulfitului de calciu în sulfat de calciu și sulfură de calciu: $4CaSO_3 \rightarrow 3CaSO_4 + CaS$; peste circa 780°C se produce reacția dintre sulfatul de calciu și sulfura de calciu rezultate în reacția precedentă: $3CaSO_4 + CaS \rightarrow 4CaO + 4SO_2$. Rezultatele obținute la descompunerea termică a sulfitului de calciu sînt diferite de cele ale altor cercetători.

MURAKAMI, Y., YAMADA, S., MATSUDA. Y. și SAKATA, K., Bull. Chem.-Soc. Japan. 51, nr. 1, ian. 1978. p, 121—123,

Analize termo-diferențiale și studii în I.R. privind efectul impurităților asupra transformării aragonit-calcit. Transformarea aragonitului în calcit (A—C) este o transformare reconstructivă ireversibilă, implicînd schimbarea de la 6 la 9 a coordinării primare. Aragonitul pur a fost dopat cu impurități cationice ca Na^+, Mg^{2+}, Zn^{2+}, Y^{3+}, La^{3+}, Nd^{3+}, Gd^{3+}, Dy^{3+}, studiindu-se efectul lor asupra cineticii și profilurile energetice ale transformării sale în calcit. Făcînd apel la tehnica analizei termodiferențiale, s-au putut calcula entalpia și energia de activare a transformării. S-au studiat spectrele în I.R. ale aragonitului și calcitului în formă pură și cu diverse impurități și se discută efectul impurităților asupra benzilor de absorbție.

RAO, CH. R. M., și MEHROTRA, P. N., Can. J. Chem., 56, nr. 1, 1 ian., 1978, p. 32—35.

Histerezisul și reversibilitatea la schimbul dintre calciu și amoniu în bentonină. Deoarece nutriția plantelor și proprietățile fizico-chimice ale solului sînt controlate în mare măsură de cationii care se schimbă între ei la suprafața argilelor, înlocuirea cationilor este cel mai important fenomen la toate solurile. Echilibrul schimbului cationilor a fost mult studiat și un mare număr de ecuații care caracterizează procesul de schimb au fost propuse. Interpretările au fost bazate, însă, pe premisa unei reversibilități totale a schimbului de cation, ceea ce nu este totdeauna conform realității.

Autorii au urmărit în studiul lor echilibrul la schimbul ionic între calciu și amoniu în cazul unei bentonite din India în diferite condiții de: durată, pH, tărie ionică și temperatură. Ei au constatat că schimbul de contraioni într-un monmorilonit homoionic preparat este nestoichiometric, ireversibil și dă naștere la bucle în diagrama de histerezis. Cauza principală a apariției acestor bucle pare să fie fixarea sau pătrunderea ionilor de calciu sau de amoniu în microporii sau cavitățile argilei de amoniu sau de calciu ca urmare a unei durate mari la saturarea, cu sărurile corespunzătoare, a bentonitei în timpul preparării argilei homoionice prin metoda saturării cu săruri. Aceeași cauză contribuie și la reversibilitatea în ordinul de afinitate a contraionilor la suprafața argilei observată în cazul schimbului la o tărie ionică constantă.

SINGHAL, J. P., SINGH, N. și SINGH, P., J. Indian Chem. Soc., **54**, iun. 1977, p. 555—559.

Influența naturii chimice a compușilor aluminoși inițiali asupra compoziției fazice și a proprietăților de sorbent ale sistemului Al_2O_3—B_2O_3. S-a cercetat influența adaosurilor de B_2O_3(1—20%) asupra compoziției fazice și a proprietăților de sorbent ale Al_2O_3 obținut prin descompunerea termică a următoarelor săruri de aluminiu: $AlCl_3.6\,H_2O$; $Al(NO_3)_3.9H_2O$; $Al_2(SO_4)_3.18\,H_2O$; $(NH_4)_2$—$(SO_4)_4.25\,H_2O$; $Al_2(C_2O_4)_3.nH_2O$.
Înainte de descompunerea termică, sărurile de aluminiu se amestecă cu cantitatea necesară de H_3BO_3. S-a stabilit că adaosurile de 1—3 % B_2O_3 stabilizează faza γ —Al_2O_3, care constituie faza activă ca sorbent. Singura excepție se constată la probele de Al_2O_3 obținute prin descompunerea termică a sulfatului de aluminiu, în cazul cărora adaosurile de B_2O_3 frînează procesul de descompunere, reducînd gradul de dispersie a produsului finit și, în consecință, micșorează capacitatea de absorbție a probelor.

TABULINA, L. V. și EFROS, M. D., Izv. Acad. Nauk SSSR, Neorg. Materiali, **14**, nr. 3, mart. 1978, p. 509—513.

Mecanismul procesului de sinterizare a oxidului de aluminiu în sistemul $Al_2O_3-MnO-TiO_2$. S-au făcut cercetări pe linia sinterizării oxidului de aluminiu cu adausuri de mineralizatori, în vederea scăderii temperaturii de sinterizare a Al_2O_3 (deci, a scăderii costului de fabricație), fără ca aceasta să influențeze în mod nefavorabil caracteristicile produselor finite din alumină sinterizată (stabilitatea termică, duritate, inerția chimică). Drept adausuri s-au folosit TiO_2 ((anatas) și $MnCO_3$. S-au studiat transformările fazice ale metatitanului de mangan care au loc în timpul sinterizării probelor la 700—900°C, cînd acesta se descompune în TiO_2 (rutil) și Mn_2O_3. Continuînd încălzirea la temperaturi $\geqslant$ 1000°C, are loc recombinarea metatitanului de mangan, $MnTiO_3$. S-a construit diagrama de echilibru a sistemului Al_2O_3—$MnTiO_3$, s-a explicat mecanismul procesului de sinterizare la temperaturi scăzute (pînă la 1360°C) a Al_2O_3 în prezența mineralizatorilor și a fost stabilită tehnologia de sinterizare.

ȘIRVINSKAIA, A. K. și KACEALOVA, L. P., J. Prikl. Him., **51**, nr. 3, mart. 1978, p. 506—510.

Flotația ionică a ceriului, praseodimului și neodimului. S-au cercetat posibilitățile de separare din soluții a ceriului, praseodimului și neodimului cu ajutorul flotației ionice. S-au folosit soluții de cloruri ale metalelor respective, avînd o concentrație de 10 și 50 mg/l metal, la pH = 4. Drept colector de flotație a servit o soluție apoasă de 0,3% obietat de potasiu, adăugată în cantitate stoichiometric necesară pentru a forma compușii de tipul $Me(C_{19}H_{29}COO)_3$, în care Me = Ce, Pr, Nd. La temperatura de 80°C, la valori ale pH = 6—8, sub agitare, extracția metalelor are loc practic total.

SKRÎLEV, L. D., SAZONOVA, V. F., BORISOV, V. A. și NEVINSKI, A. G., Izv. Vîșih Ucebn. Zavad., Him i. Him. Tehnol., **21**, nr. 3, mart. 1978, p. 395—398.

SUBSTANȚE PURE. SEMICONDUCTORI.

Sistemul ternar reciproc CdTe + ZnSe ⇆ CdSe + ZnTe. S-au cercetat echilibrele de fază ale sistemului ternar CdTe + ZnSe ⇆ CdSe + ZnTe, toate componentele căruia sînt substanțe semiconductoare. S-a stabilit că selenurile de zinc și cadmiu formează soluții solide în formele hexagonală sau cubică, în funcție de temperatură și raportul dintre componente. Telurura și selenura de zinc formează o serie continuă de soluții solide, cu structură de sfalerit. În stare solidă, la temperaturi sub 1200°C, nu s-au constatat transformări fazice.

OLEINIK, G. S., TOMAȘIK, V. N. și MIZEȚKAIA, I. B., Izv. Acad. Nauk SSSR, Neorg. Materiali, **14**, nr. 3, mart. 1978, p. 441—443.

Studiul zonei de omogenitate a $CdAs_2$. În sistemul Cd — As se formează doi compuși congruenți: Cd_3As_2 și $CdAs_2$, amîndoi compușii fiind semiconductori cu valoroase caracteristici electrice și termoelectrice. În urma cercetării sistemului Cd — As în intervalul 60—70% As, s-a stabilit că $CdAs_2$ prezintă o zonă de omogenitate bilaterală pentru care au fost determinate limitele. S-a efectuat o caracterizare a proprietăților aliajelor Cd — As în domeniul cercetat.

MARENKIN, S. F., MAXIMOVA, S. J., HUSEINOV, B. și ȘEVCENKO, V. I., Izv. Acad. Nauk SSSR, Neorg. Materiali, **14**, nr. 3, mart. 1978, p. 397—400.

AGENȚI ACTIVI DE SUPRAFAȚĂ

Reacția $(NH_4)_3P_3O_9$ cu soluțiile apoase de hidroxid de potasiu. În vederea găsirii unor tehnologii optime de sinteză a tripolifosfaților, utilizați în industria detergenților, s-a cercetat reacția trimetafosfatului de amoniu, $(NH_4)_3P_3O_9$, cu soluțiile apoase de KOH, la temperaturi cuprinse între 40 și 80°C, raporturi molare tripolifosfat: KOH = 1:2 pînă la 1:8 și la durate de reacție cuprinse între 10 și 300 minute. S-a stabilit că la 80°C, raport molar 1:8, după cinci ore, se realizează o hidroliză practic totală a trimetafosfatului de amoniu, care se transformă cantitativ în tripolifosfat.

GALKOVA, T. N., PRODAN, E. A. și PAVLINCENKO, M. M., J. Neorg. Him., **23**, nr. 3, mart. 1978, p. 672—675.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Valorificarea fosfogipsului sub formă de ciment sulfoaluminato-belitic, cu obținere de acid sulfuric. Dintre procedeele existente de valorificare a fosfogipsului, se apreciază ca fiind cel mai de perspectivă procedeul bazat pe valorificarea fosfogipsului sub formă de ciment și acid sulfuric, procedeu care permite realizarea unui flux tehnologic continuu între fabrica de acid fosforic și fabrica de acid sulfuric, ducînd, în același timp, la scăderea considerabilă a prețului de cost al acidului fosforic, respectiv, al îngrășămintelor fosfatice. S-a stabilit experimental că obținerea cimentului de tip „400" are loc în condiții optime prin sinterizarea șarjei la temperaturi de 1280—1300°C. S-au folosit șarje de compoziția: circa 78% fosfogips, circa 18—19% argilă coalinoasă, circa 3% cocs. Gradul de descompunere a fosfogipsului este de 80—90%. Gazele rezultate din proces conțin 8—9% SO_2.

ATAKUZIEV, T. A., MIRZAEV, F. M., MIRHODJAEV, M. M., TAIROV, Z. K., BONDARENKO, M. V. și RAZDORSKIN, L. M., Izv. Vîșih Ucebn. Zavad., Him. i Him. Tehnol., **21**, nr. 3, mart. 1978, p. 408—411.

ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE

Politerma de stabilitate a sistemului $HCONH_2$—$(NH_4)_2HPO_4$—H_2O. În practică se utilizează drept îngrășăminte chimice lichide unele amestecuri de săruri ce conțin formamidă. Autorii au studiat solubilitatea fazelor în sistemul formamidă—fosfat acid de amoniu—apă și au trasat politermele de solubilitate ale acestui sistem la temperaturi cuprinse între —46,8°C și +50°C.

Au fost delimitate zonele de cristalizare pentru H_2O, $HCONH_2$, $(NH_4)_2HPO_4$ și $(NH_4)_2HPO_4 \cdot 2H_2O$. Punctul eutectic al sistemului corespunde la următoarea compoziție: 64,0% $HCONH_2$; 1,5% $(NH_4)_2HPO_3$; 34,5% H_2O, la temperatura de —46,8% C. În intervalul de temperaturi și concentrații cercetate, nu s-a constatat formarea unor compuși chimici.

ZAKIROV, B. S., TUHTAEV, S. și BEGLOV, B. M., J. Neorg. Him., **23**, nr. 3, mart. 1978, p. 843—846.

Granularea amestecurilor policomponente de îngrășăminte prin presare. S-au efectuat cercetări pe linia granulării prin presare a unor îngrășăminte, ca: uree, fosfat de amoniu și clorură de potasiu și de asemenea a unor amestecuri policomponente de tip NPK și NPKMg. Îngrășămintele policomponente s-au preparat prin amestecarea unor cantități din îngrășămintele arătate cu azotat de amoniu, superfosfat dublu, sulfat de potasiu și de magnezit. Amestecurile pulverulente s-au granulat prin presare cu o presă hidraulică, la presiuni cuprinse între 22,5 și 1125 kg/cm². S-a urmărit variația rezistenței mecanice a granulelor în funcție de forța de presare, stabilindu-se condițiile optime pentru fiecare amestec. Rezultatele încercărilor fiind pozitive, se propune un flux tehnologic de obținere a îngrășămintelor policomponente prin presare.

WOJCIESZEK, J., KOTULA, E. și SAS J., Przem. Chem., **57**, nr. 2, febr. 1978, p. 84—87.

CHIMIE ORGANICĂ

Aplicațiile metodei orbitalilor moleculari perturbaționali. Metoda OMP necesită calcule relativ simple care estimează calitativ bine reactivitățile și stabilitățile moleculelor organice și unifică într-o măsură mai mare cunoștințele despre comportarea chimică. Această metodă calculează diferențele dintre sisteme și nu analizează fiecare sistem independent. Metoda este folositoare pentru studiul aromaticității hidrocarburilor conjugate, al efectelor heteroatomilor asupra sistemelor conjugate, al reacțiilor de substituție aromatică nucleofilă și electrofilă, al reacțiilor de eliminare—adiție, al stabilității complecșilor π etc. În fiecare aceste cazuri se exemplifică aplicarea metodei.

FREEMAN, F., J. Chem. Educ., **55**, nr. 1, ian. 1978, p. 26—29.

Sinteze folosind N-ilide de piridiniu. O anumită grupă de esteri poate reacționa cu N-imine de piridiniu trecînd în ilidele de 1-(acetilimino)piridiniu corespunzătoare. Deoarece folosirea unor compuși esterici, ca dietilmalonat și etilcioanoacetat, în această reacție, poate conduce la N-ilide de piridiniu, avînd o grupă metilen activă în poziția 1 de substituție, autorii au examinat posibilitatea unei noi reacții de cuplare intramoleculară între centrul cationic a părții de piridiniu și centrul anionic generat la grupa metilen. În acest scop au efectuat reacția dintre N-imine de piridiliu cu dietilmalonat și cu etilcianoacetat, în mediu de etanol și la temperatura camerei. Ilidele rezultate (cu randamente de 59—87%), prin tratare cu anhidridă acetică au fost trecute în derivați ai ilidelor de 1-(acetilimino) piridiniu. Sărurile de piridiniu, preparate prin alchilarea N-ilidelor cu halogenuri de alchil, trec, prin tratament alcalin, în derivații corespunzători de 3-etoxicarbonil- și 3-ciano-1,2-dihidropirazolo- [1,5-*a*] piridin-2-onă. Sînt discutate mecanismele reacțiilor.

KAKEHI, A., ITO, S., KONNO, Y. și MAEDA, T., Bull. Chem. Soc. Japan **51**, nr. 1, ian. 1978, p. 251—256.

Chimia sărurilor de carbonamidiu vinilogen. Principiul vinilogic arată că la introducerea unei duble legături sau a mai multor duble legături C = C în combinații de tip I rezultă vinilogi de tip II în care funcția lui E_2 se menține calitativ, în timp ce caracteristicile lui E_1

$$A{-}E_1{\equiv}E_2 \qquad A{-}(C=C)_n{-}E_1{\equiv}E_2$$

I II

trec asupra atomului de carbon vinilic învecinat grupei A. Acest principiu a ajutat la explicarea proprietăților și reacțiilor multor sisteme conjugate și a contribuit la realizarea unor sinteze organice dirijate. În articol sînt studiați numai vinilogi de tipul:

$$R{-}\underset{\underset{Y}{\|}}{C}{-}CH=CH{-}X$$

și în special sărurile cuaternare derivate vinilog de la săruri de carbonamidiu:

$$RCO{-}\overset{\oplus}{N}R'_3\ \overset{\ominus}{X} \rightarrow RCO{-}\underset{|}{C}=\underset{|}{C}{-}\overset{\oplus}{N}R'_3\ \overset{\ominus}{X}$$

Sînt descrise sintezele sărurilor de carbonimidiu vinilogе din: compuși 2-halogenvinilici, respectiv etinil-carbonilici; 2-acilvinilfisfați; reactivi Vilsmeier vinilogi. În continuare sînt prezentate proprietățile fizice și chimice ale acestor compuși, la comportarea chimică insistîndu-se asupra reacțiilor sărurilor de N-(2-formilvinil)-N, N, N-trialchil-amoniu, reacțiilor sărurilor de N-(2-acilvinil)-N, N, N-trialchil-amoniu și reacțiilor sărurilor de N-(2-acilvinil)-piridiniu.
Articolul are 115 de referințe bibliografice.

FISCHER, W., Z. Chem. (Leipzig), **18**, nr. 4, apr. 1978, p. 121—128.

Sărurile cuaternare de amoniu. Sînt prezentate unele aplicații recente ale sărurilor cuaternare de amoniu. Acestea cuprind întrebuințarea lor ca mediu de reacție care asigură un mediu în totalitate ionic și în care nu există fenomene de solvatare și de asociație ionică. Un alt avantaj în această întrebuințare este ușurința separării compușilor organici neionici din solventul ionic. Sărurile cuaternare de amoniu dizolvă pînă la 7% $PtCl_2$ dînd soluții de culoare roșie care catalizează hidrogenarea, izomerizarea, hidroformilarea, și carboalchilarea alchenelor. O altă aplicație o constituie rolul catalitic al acestor săruri șn reacțiile organice care se desfășoară în sisteme de solvent cu dublă fază. Sînt prezentate astfel de exemple pentru reacții de substituție, de alchilare, de eliminare α, de oxidare cu $KMnO_4$ etc.

VARUGHESE, P., J. Chem. Educ., **54**, nr. 11, noiembr. 1977, p. 666—669.

Hidrocracarea unor hidrocarburi aromatice polinucleare cu catalizatori formați din săruri topite. Ca o parte a studiului reacțiilor organice în săruri topite, autorii au examinat activitatea catalitică a unor săruri topite la hidrocracarea hidrocarburilor aromatice polinucleare: fenantren, antracen, piren, crisen și fluoantren, la 400°C și în autoclave, folosind catalizatori bifuncționați, anume un amestec topit de clorură de zinc și clorură de cupru (I). Majoritatea produselor de reacție au fost identificate prin spectre de cromatografie și de masă, cele mai importante fiind apoi izolate prin cromatografie pe coloană de gel și caracterizate pe cale de spectre RMN., IR, UV. și de masă. Multe din produsele izolate nu au fost în prealabil confirmate în detaliu deși formarea lor ar fi fost de așteptat. Pe baza distribuției produselor de reacție se indică procesul de reacție probabil pentru fiecare din hidrocarburile aromatice polinucleare supuse hidrocracării.

NAKATSUJI, Y., KUBO, T., NOMUKA, M. și Kikkawa, S., Bull. Chem. Soc. Japan. **51**, nr. 2, febr. 1978, p. 618—624.

Nitrarea 4-*terț*-butil-*o*-xilenului în anhidridă acetică. Formarea și rearomatizarea aducților. Nitrarea 4-*terț*-butil-1,2-dimetilbenzenului în anhidridă acetică

dă acetat de *trans*-1-*terț*-butil-3,4-dimetil-4-nitro-1,4-dihidrofenil, (6), *trans*-1-*terț*-butil-3,4-dimetil-4-nitro-1,4-dihidrofenol, acetat de 2-*terț*-butil-4,5-dimetilfenil, 5-*terț*.-butil-2-metilbenzaldehidă, 4-*terț*.-butil-1,2-dimetil-5-nitrobenzen și 4-*terț*.-butil-1,2-dimetil-6-nitrobenzen. Acetatul de 2-*terț*.-butil-4,5-dimetilfenil și acetatul de 3,4-dimetilfenil sînt produsele principale ale solvolizei lui (6) în acid acetic umed. Ambii compuși se formează probabil prin intermediul cationului produs prin ionizarea grupei nitro. În condiții mai acide, pierderea acido-catalizată a grupării acetat duce la formarea unui cation, care furnizează 5-*terț*.-butil-2-metilbenzaldehidă și 4-*terț*-butil-1,2-dimetil-6-nitrobenzen, drept produse predominante; cantitățile relative ale acestor produse sînt controlate de bazicitatea solventului. În solvenții mai bazici, viteza de deprotonare a cationului ducînd la o trienă — etapă cheie în formarea aldehidei — devine competitivă cu migrarea grupei nitro.

FISCHER, A. și TEO, K. CH., Can. J. Chem., **56**, nr. 2, 15 ian. 1978, p. 258—266.

Alchilarea catalitică a hidrocarburilor aromatice cu clorură de alil. S-a efectuat alchilarea benzenului, toluenului, di- și trimetilbenzenilor cu clorură de alil, în prezență de $FeCl_3$ anhidră, $FeCl_3 . 2,5\ H_2O$, $FeCl_3 . 6H_2O$ și $ZnCl_2/Al_2O_3$. S-a stabilit că $FeCl_3 . 2,5\ H_2O$ și $ZnCl_2/Al_2O_3$ sînt catalizatori de reacție activi, în prezența cărora, în urma alchilării hidrocarburilor aromatice cu clorură de alil, se formează predominant 1-aril-2-clorpropani, cu randamente de 52,4—70%.

MAGHERAMOV, M. N., Izv. Vïsșih Ucebn. Zavad., Him i. Him. Tehnol., **21**, mart. 1978, p. 330—335.

Sinteza electrochimică a aminoacizilor prin aminarea reducătoare a ceto-acizilor, I. Reducerea pe electrozi de mercur. În industrie se folosesc anual circa 300 000 t amino-acizi, în cea mai mare parte ca nutreț, ori ca adaosuri furajere. Aceștia se obțin prin: sinteze chimice, sinteze biochimice, fermentație și extracție din produse naturale. Deocamdată, sinteza electrochimică a aminoacizilor nu este folosită la scară industrială. Articolul tratează încercări de laborator efectuate în eventualitatea unor aplicații industriale. S-au preparat acidul 2-amino-2-fenilacetic racemic, glutamatul monoamoniacal, acidul 2-aminobutiric, α-alanina și 5-amino-5-fenilvaleratul de amoniu, prin aminarea reducătoare electrochimică a ceto-acizilor corespunzători în soluții-apoase de amoniac / clorură de amoniu, pe un electrod de mercur. Randamentele au variat între 24% pentru 5-amino-5-fenilvaleratul de amoniu și 88% pentru acidul 2-amino-2-fenilacetic. Randamentul de curent și de acid 2-amino-2-fenilacetic prin aminarea reducătoare a acidului 2-oxo-2-fenilacetic a crescut cu concentrația de amoniac. Pe de altă parte, mișcarea potențialului de reducere de la —1,10 la —1,30 V (față de electrodul de calomel saturat) în amoniac 2 m a dus la creșterea densității catodice inițiale de curent de la 2 la 7 mA/cm², dar a micșorat la jumătate randamentul în acid 2-amino-2-fenilacetic.

JEFFERY, E. A. și MEISTERS, A., Aust. J. Chem., **31**, nr. 1, ian. 1978, p. 73—78.

Sinteza și transformările siloxinitrililor. Deoarece în literatura de specialitate nu se găsesc descrise suficient problemele legate de sinteza compușilor silicoorganici conținînd în structura lor nitrili, autorii au cercetat procesele de sinteză a nitrilsilanilor nesaturați, care conțin și oxigen (siloxinitrili). Prin reacția dintre α- și ß--cloracrilonitril și clormetacrilonitril, au fost sintetizați o serie de compuși noi, din categoria siloxinitrililor nesaturați. Prin hidratarea acidă a acestora s-au obținut siloxiacizii corespunzători. Se dau caracteristicile fizico-chimice ale noilor compuși sintetizați prin metoda arătată.

MOVSUM-ZADE, E. M., MAMEDOV, M. G., și ȘIHIEV, I. A., I. Obșcei Him., **48**, nr. 3, mart. 1978, p. 610—612.

Sinteza 1-silatialactonelor. Prin reacția dintre acidul tioglicolic și esterul trimetilsililic al acestuia cu diferiți vinilclorsilani, în urma desfășurării a două reacții — resililare și hidrotionare — se formează 1-sila-4-tiacaprolactonele corespunzătoare. În condițiile reacției de hidrosililare, esterul dimetilsililic al acidului alilmercaptoacetic formează 1,1-dimetil-1-sila-tiaenantolactonă. Se descrie metoda de sinteză și se dau caracteristicile compușilor sintetizați.

FEDOTOV, N. S., RÎBALKA, I. G., KORDEV, V. A. și MIRONON V. F., J. Obșcei Him., **48**, nr. 3, mart. 1978, p. 612—615.

Complecșii ciclodextrinelor cu combinații colorate. Coloranții pot fi divizați în trei grupe pe baza spectrelor lor în soluții apoase de ciclodextrină: coloranți al căror spectru rămîne neschimbat, ceea ce însemnează că formarea de complex probabil nu a avut loc; colorantul intră în reacție cu α- sau ß- ciclodextrină, spectrul modificîndu-se în mod independent de *p*H; coloranți la care spectrele indicatorilor de acizi-baze se modifică în funcție de *p*H, depinzînd de concentrația ciclodextrinei; coloranți la care valorile *p*K ale indicatorilor de acizi-baze scade aproximativ cu o unitate. Formarea de complecși este confirmată și de efecte Cotton induse. Formarea de complecși ducînd la modificarea spectrelor se constată numai în cazul acelor molecule colorate, care încap în cavitatea ciclului de ciclodextrină. Metiloranjul formează complecși atît cu α- cît și cu ß -ciclodextrină, dar nu și cu amiloză; roșul de Congo, în schimb, determină o schimbare a spectrului cu ß -ciclodextrină și cu amiloză, dar nu și cu α -ciclodextrină. În modul acesta, după descompunerea enzimatică a amilozei, devine posibilă determinarea selectivă a ß-ciclodextrinei.

SZEJTLI, J., BUDAI, ZS. și KAJTÁR, M., Magy. Kém. Folyóirat, **84**, nr. 2, febr. 1978, p. 68—78.

MEDICAMENTE

Cu privire la sinteza și activitatea virustatică a amidelor acidului adamantan-1-carboxilic. În continuarea lucrărilor cu privire la sinteza și cercetarea virustatică a unor derivați C_2-substituiți ai N-acetilaminoadamantanului, în special a N-(1-adamantil)-2-(2-dimetiletoxi)-acetamidei, autorii, în căutarea de noi virustatici, au urmărit să lege structura amidinică cu adamantan considerînd că nucleul adamantanului poate manifesta un efect similar celui al aminoadamantanului. Variind sistematic structura amidinică, ei au sintetizat 33 de diferite adamantilamide conținînd patru tipuri diferite de structuri. Urmărindu-se activitatea virustatică a acestor compuși, s-a constatat că sînt activi numai acei compuși care pot fi forma legături de hidrogen. Intensitatea activității antivirale este în parte determinată de efectele electronice ale substituenților la nucleul benzenic. Sînt indicate sintezele, datele analitice și rezultatele testelor virustatice ale compușilor sintetizați.

MAY, G., PETERI, D. și HUMMEL, K., Arzneim.-Forsch/Drug Res. **28** (I), nr. 5, mai 1978, p. 732—735.

Sinteza și activitatea antihelmintică a unor alchil-(5-acil-1-H-benzimidazol-2-il)-carbamați. Au fost sintetizați numeroși alchil-(4-acil-1-H-benzimidazol-2-il)-carbamați. Sinteza constă în esență din următoarele etape: Acilarea Friedel-Crafts, cu cloruri de acizi alifatici sau aromatici, a unor benzeni halo- sau metoxi-substituiți, în prezență de clorură de aluminiu. Nitrarea cetonelor rezultate cu acid azotic în acid sulfuric sau anhidridă acetică, cînd rezultă cetone substituite. (Unele din aceste cetone substituite pot fi obținute și prin acilarea Friedel-Crafts a unor hidrocarburi aromatice cu clorură de 3-nitro-4-clor-benzoil.) Grupa halogen sau metoxi din cetonele substituite reacționează cu ușurință cu amoniac într-un solvent polar, ca de exemplu dimetilsulfoxid, trecînd în 4-amino-3-nitrofenil-cetone. Grupa nitro din acești din urmă compuși este apoi redusă la *o*-fenilendiamine acil-substituite, fie prin tratare cu fier în soluție de clorură de amoniu, fie pe cale catalitică. Acești din urmă compuși sînt imediat ciclizați la alchil-(5-alchil-1-H-benzimidazol-2-il)-carbamați. Sînt indicate două metode de ciclizare. În continuare a fost cercetată activitatea antihelmintică a compușilor sintetizați față de Syphacia muris și Strongyloides ratti.

RAEYMAEKERS, A. H. M., van gelder, J. L. H., ROEVENS, L. F. C. și JANSSEN, P. A. J., Arzneim.-Forsch./Drug Res., **28** (I), nr. 4, apr. 1978, p. 586—594.

Relaţii cantitative structură-activitate. VI. Dependenţa neliniară a activităţii biologice de caracterul hidrofob: procedee de calcul pentru modelul biliniar. În general se poate observa o dependenţă neliniară a activităţii biologice de caracterul hidrofob pentru o întreagă serie omoloagă. Activitatea hidrofobă creşte liniar cu creşterea caracterului hidrofob exprimat uzual prin log P, logaritmul coeficientului de repartiţie octanol-apă) pînă la un maxim unde relaţia liniară nu mai este valabilă. Pentru această relaţie au fost stabilite diferite modele care o redau cantitativ. Recent, pe bază de considerente teoretice, a fost propus un nou model pentru relaţia neliniară dintre activitatea biologică şi caracterul hidrofob:

$$\log 1/C = a \log P - b \log (\beta P + 1) + c$$

unde termenii a, b şi c reprezintă termeni liniari care pot fi calculaţi prin analiză de regresie multiplă, liniară, iar termenul β este un termen neliniar care trebuie calculat printr-o procedură de iterare. Spre deosebire de modelul parabolic al lui Hansch, modelul biliniar ţine seamă de efectul specific, care constă din relaţia liniară dintre lipofilie şi activitatea biologică pînă la punctul unde se rupe relaţia liniară şi trece într-o relaţie neliniară. Iterarea poate fi dată fie în etape fie prin aplicarea teoremei lui Taylor. Sînt date două exemple care demonstrează cele două metode de calcul. Înfinal se face o comparaţie între modelul parabolic al lui Hansch şi modelul biliniar.

KUBINYI, H. şi KEHRHAHN, O.-H., Arzneim.-Forsch./Drug Res., **28 (I)**, nr. 4, apr. 1978, p. 598—601.

LACURI ŞI VOPSELE

Asupra influenţei unor agenţi de saponificare la dispersarea cîtorva pigmenţi organici selecţionaţi în lianţi apoşi. Cu ajutorul unor agenţi de saponificare uzuali (amoniac în soluţie apoasă de 25%, dimetilaminoetanol, dietanolamină, trietilamină, borax) au fost transformate cîteva răşini saponificabile, ca de exemplu un şelac nesaponificat, o răşină de ftalat, o răşină de colofoniu-maleinat. În aceşti lianţi au fost apoi dispersaţi prin amestecare, cu ajutorul unor mori cu bile şi agitatoare, diferiţi pigmenţi organici aleşi ca fiind mai reprezentativi. Urmărindu-se influenţa agentului de saponificare asupra viscozităţii culorii, s-a putut constata o asemenea influenţă, diferenţiată în funcţie de natura liantului şi cea a pigmentului. La urmărirea intensităţii culorii, în funcţie de timpul de dispersie, s-a constatat şi în acest caz diferenţe mari în funcţie de natura răşinii saponificabile, agentului de saponificare şi a pigmentului organic. Se conclude că la mediile apoase cercetate pentru dezvoltarea intensităţii culorii în timpul procesului de dispersie nu poate defini nici o răşină optimă şi nici un agent de saponificare optim, ci trebuie stabilit un sistem optim. Acest sistem se poate referi fie la pigment, variindu-se ceilalţi componenţi, fie la liant, variindu-se ceilalţi doi factori.

KAISER, W., Farbe Lack, **84**, nr. 2, febr. 1978, p. 80—85.

Prepararea şi caracteristicele de dispersie ale unor pigmenţi modificaţi de către polimeri. Polireacţii la suprafaţa pigmenţilor. IX. Reacţia dintre bioxid de siliciu şi polimeri care posedă grupe silanice reactive conduce la legarea prin covalenţă a moleculei de polimer de suprafaţa substanţei solide şi la stabilizarea dispersiilor de bioxid de siliciu în mediu organic. Un polimer reactiv este, de exemplu, polistirenul care are o grupă terminală alcoxisilanică. Reacţia lui cu pigment poate fi descrisă ca o reacţie de condensare a grupei silanice cu grupele hidroxil prezente la suprafaţa pigmentului anorganic; ca produs de condensare scindabil se formează un alcool, iar restul de polimer organic devine legat chimic de suprafaţa pigmentului prin intermediul unei legături C-Si-O, stabilă la desorbţie. Drept pigmenţi anorganici au fost folosiţi: TiO_2, ZnO, Cr_2O_3, FeO(OH) şi Fe_2O_3, iar drept mediu de dispersie s-a utilizat toluen. Prin saturarea cu apă a valenţelor libere de la suprafaţă se formează grupe hidroxil la limitele granulelor de pigment oxidic. Stabilizarea repartiţiei particulelor de pigment este o parte importantă a procesului de dispersare. O măsură pentru comportarea la stabilitate a dispersiilor este sedimentarea particulelor solide. Particule mari de pigment, rezultate prin floculare şi care conţin inclus un volum mare de solvent, sedimentează rapid, sedimentul avînd volum mare; particule mici, stabilizate, sedimentează lent, cu formarea unui volum mic de sediment. S-a constatat că dispersiile de pigmenţi cu polimeri legaţi pe cale chimică, în mediu organic, se manifestă mult mai stabil faţă de floculare decît acelea la care pigmenţii sînt acoperiţi de o peliculă de polimer legată prin adsorbţie.

LAIBLE, R., Farbe Lack, **84**, nr. 3, mart. 1978, p. 149—153.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Utilizarea răşinii fenolice din procedeul cumen. Unul din deşeurile rezultate din procesul de obţinere a fenolului prin procedeul cumen îl constituie aşanumita răşină fenolică, cu următoareă compoziţie medie: fenol 15—30%; dimerul α -metilstirenului 7—23%; cumilfenol 32—43%, acetofenonă 7—9%, compuşi macromoleculari 2—15%. În prezent pe plan mondial se aplică următoarele procedee de valorificare a răşinii fenolice: distilare sub presiune scăzută; piroliză în strat fluidizat, folosind drept suport nisipul; procedee termocatalitice. Se propun cîteva noi căi de valorificare a răşini fenolice, şi anume: prin condensare cu formalină în vederea obţinerii unor materiale plastice; pentru modificarea produselor asfaltice; prin distilare, în vederea recuperării acetofenonei.

PAWLIKOWSKA, D., Przem. Chem., **57**, nr. 2, febr. 1978, p. 59—62.

Fabricarea substanţelor aromatice. În articol se trec în revistă modificările intervenite în ultimii ani în tehnologia de fabricaţie a substanţelor aromatice şi în special a benzenului, a toluenului şi a xilenilor. Fabricarea substanţelor aromatice are loc în trei etape, şi anume: formarea substanţelor aromatice, separarea lor de substanţele nearomatice şi, în sfîrşit, obţinerea compuşilor aromatici individuali, în stare pură. Tehnologia formării substanţelor aromatice sînt reformarea şi piroliza. În domeniul reformării, o schimbare revoluţionară a fost provocată mai ales de răspîndirea catalizatorilor cu mai multe metale. Tehnologiile de separare sînt: extracţia, distilarea extractivă şi distilarea azeotropă. Utilizarea cîtorva solvenţi de extracţie noi asigură dezvoltarea în acest domeniu. În ce priveşte obţinerea compuşilor aromatici individuali, puri, progresul este reprezentat mai cu seamă de tehnologiile bazate pe adsorbţie şi pe formarea de complecşi. În ultima parte a articolului sînt tratate probleme de economicitate, diferitele tendinţe de dezvoltare şi perspectivele scontate.

NAGYPATAKI, GY., Magy. Kém. Lapja, **32**, nr. 12, dec. 1977, p. 957—664.

CHIMIE ANALITICĂ

Controlul apei libere la fabricarea bicarbonatului de amoniu destinat uzului alimentar. Determinarea apei libere din bicarbonat de amoniu nu este posibilă nici prin metodele bazate prin pierdera de greutate, nici prin cele de titrare directă cu reactivul Karl Fischer, dificultăţile fiind cauzate de prezenţa carbonatului de amoniu eliberat din bicarbonatul de amoniu, care modifică rezultatele. Autorii au propus o metodă care constă în esenţă din extragerea apei din probă cu etanol absolut şi titrarea extractului cu reactivul Karl Fischer. Metoda propusă este precisă (eroriile variază între —3 şi +3,3%) şi rapidă, dovedindu-se adecvată pentru controlul uzual de analize în serie, necesare în producţie.

BARBERA, A. şi BANDINELLI, C., Chim. Ind. (Milano), **60**, nr. 2, febr. 1978, p. 95—96.

Clorhidratul de mepazină ca nou reactiv pentru determinarea ruteniului (III). Constatînd că clorhidratul de mepazină, adică de 10-[(1-metil-3-piperidil) metil] fenotiazină, este un reactiv eficient pentru determi-

narea spectrofotometrică a paladiului, autorii au folosit în continuare acest reactiv şi în cazul ruteniului (III). Cercetările lor au arătat că reactivul reacţionează la temperatura camerei cu ruteniu (III) în mediu de acid sulfuric sau de acid clorhidric, cu formarea unui complex de culoare roşie. (Acidul azotic nu este un mediu adecvat întrucît oxidează reactivul la un radical colorat.) Complexul colorat are un maxim de adsorbţie la 512—516 nm. Tăria optimă pentru acid este în domeniul 0,4—1,8 m, în cazul acidului sulfuric, şi 1,0—3,5 m, în cazul acidului clorhidric. Valori constante ale absorbanţei se obţin după 10 minute şi se menţin 120 minute la folosirea acidului sulfuric şi 90 minute la folosirea acidului clorhidric, în domeniul de temperaturi 10—50°C. Legea lui Beer este valabilă în domeniile de concentraţii 0,40—12,80 p.p.m. în mediu de acid sulfuric, concentraţia optimă fiind în acest caz 1,20—12,0 p.p.m., respectiv 0,32—6—4 p.p.m. în mediu de acid clorhidric, cu concentraţia oprimă 1,0—6,2 p.p.m. Pentru log $I_0/I = 0{,}001$, sensibilitatea reacţiei, calculate din legea lui Beer, este 0,015 $\mu g/cm^2$, în acid clorhidric, şi 0,022 $\mu g/cm^2$, în acid sulfuric, absorbtibilitatea molară a complexului în acizii respectivi fiind $6{,}7 \cdot 10^3$ $1 \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ şi $4{,}48 \cdot 10^3$ $1 \cdot mol^{-1} cm^{-1}$. Metoda propusă este precisă şi exactă; erorile sînt ± 1,3%. Sînt indicate limitele de toleranţă pentru prezenţă unor ioni străini. Metoda raportului molar a stabilit o compoziţie 1:2 între metal şi reactiv în complex.

SANKE GOWDA, H. şi KERHAVAN, B., J. Indian Chem. Soc., **54**, iun. 1977, p. 603—606.

Cercetări recente privind cromatografia pe strat subţire a electroliţilor organici. S-a elaborat o metodă pentru prepararea simplă a plăcilor de cromatografie pe strat subţire, avînd zone cu diferite valori ale *p*H-lui. Au fost studiate proprietăţile acestor plăci şi comportarea cromatografică a unor acizi cu constantele de disociere cunoscute, studiindu-se modul cum relaţii deduse anterior pot fi utilizate pentru separarea cea mai avantajoasă a acestor amestecuri de acizi. Acizii cercetaţi au fost următorii: acidul *p*-clorbenzoic, acidul *p*-nitrobenzoic, acidul 3,5-dintrobenzoic, acidul *o*-metoxibenzoic, acidul *p*-metoxibenzoic şi acidul 2,4-dimetoxibenzoic.

BIDLÓ-IGLÓY, M., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **95**, nr. 1, 1977, p. 1—11.

Electrozi cu membrană omogeni, selectivi, sensibili la fluor. Electrozi macro şi micro, pe bază de fluorură de lantan, prevăzuţi cu sensori în formă de disc, emisferă şi capilară. Autorii au studiat şi au interpretat teoretic comportarea electrochimică a electrozilor cu membrană omogeni, prevăzuţi cu sensori din fluorură de lantan, în formă de disc, de emisferă şi de capilară. Relaţiile deduse se pretează la calculul potenţialului de membrană de echilibru, staţionar şi aparent staţionar, precum şi al potenţialului de difuziune apărut în stratul limită membrană — soluţie. Din valorile tensiunii de celulă măsurate ei au calculat produsul de solubilitate a sensorilor de fluorură de lantan de diferite forme.

HAVAS, J. şi KECSKÉS, L., Magy. Kém. Folyóirat, **83**, nr. 12, dec. 1977, p. 529—534.

Utilizarea analizei enzimatice, la examinarea preparatelor cosmetice, prezentată prin cîteva exemple. Metodele analizei enzimatice sînt mult folosite în biochimie, în chimia clinică şi în chimia produselor alimentare, prezentînd interes şi pentru examinarea preparatelor cosmetice. Datorită specificităţii mari a enzimelor folosite la aceste metode biochimice se obţin rezultate corecte, cu o bună reproductibilitate şi o înaltă sensibilitate. Pregătirea probelor este în majoritatea cazurilor foarte simplă: din materialul examinat se prepară soluţii sau extracte practic clare şi incolore. La fel de simplă este şi efectuarea reacţiilor enzimatice şi determinarea fotometrică ulterioară. Se pot determina enzimatic: etanol, acid malic (cole-) sterină, acid citric, dihidroxiacetonă, acid acetic, format, fructoză, glucoză, acid gluconic, glicerină, uree, lactoză, acid lactic, sorbită şi amidon. Se prezintă cîteva rezultate de analize obţinute pe diverse preparate cosmetice (apă de păr, săpun, pastă de dinţi, cremă de piele, preparate de protecţie antisolară).

HENNIGER, G. şi BOOS, H., Seifen-Öle-Fette-Wachse, **104**, nr. 6, 13 apr. 1978, p. 159—164.

APE REZIDUALE

Posibilităţile îndepărtării conţinutului de azot al apelor reziduale în Ungaria. II. Metode biologice. Pe baza determinărilor făcute de autori, conţinutul de azot total al apelor reziduale din Ungaria se datoreşte în bună parte compuşilor care conţin azot organic. De aceea este evident că numai prin îndepărtarea amoniacului nu se poate ajunge la o îndepărtare mulţumitoare a azotului total. În modul acesta, metodele fizico-chimice servind exclusiv pentru îndepărtarea amoniacului nu rezolvă problema eliminării azotului total. Autorii opiniază că singura metodă eficientă pentru îndepărtarea azotului din apele reziduale, în Ungaria, este nitrificarea-denitrificarea biologică. În anii din urmă atît teoria, cît şi tehnologia acestei metode s-au dezvoltat atît de mult, încît utilizarea ei poate duce la o îndepărtare într-o măsură suficientă a azotului. Cinetica de reacţie a nitrificării şi denitrificării este destul de bine elucidată pentru a se putea furniza date fundamentale pentru proiectare asigurînd realizarea unor randamente ridicate, chiar şi fără măsurători. Cu toate acestea, însă nu este indicat să se renunţe la efectuarea unor experienţe de modelare la scară de laborator sau de pilot, pe apele reziduale destinate epurării, dat fiind că rezultatele unor asemenea experienţe măresc mult gradul de securitate a proiectării, iar economiile realizate printr-o proiectare făcută pe baza unor date mai precise compensează cu prisosinţă cheltuielile experienţelor.

DOBOLYI, E. şi FARKAS, P., Magy. Kém. Lapja, **33**, nr. 1, ian. 1978, p. 17—26.

DIVERSE

Studii cu privire la comprimarea directă a produselor farmaceutice. I. Extractul de stomac. Comprimarea directă a produselor farmaceutice este un produs al unei noi tehnologii dezvoltate în ultimii 10—11 ani. În afară de simplitate, comprimarea directă oferă o serie de avantaje ca, de exemplu, economicitate, stabilitate de produs, aplicabilitate la substanţe termolabile şi la medicamente hidrolizabile. Pentru tabletarea, în condiţii standard, a sucului de stomac, a fost ales drept excipient Avicel 101 şi 102, Emcompress, Elcema şi amidon STA-Rx 1500, la care s-a cercetat influenţa asupra proprietăţilor tabletelor, în funcţie de tipul substanţiei auxiliare, cantitatea folosită şi presiunea de comprimare. Cel mai sficace s-a dovedit a fi Avicel 101 şi 102, în concentraţii de 5—20% în greutate şi la presiuni de comprimare de 400—1600 kp.

GRAF, E. şi SAKR, A., Pharm. Ind., **40**, nr. 2, febr. 1978, p. 165—170.

Chimia recuperării petrolului din nisipuri bituminoase. Sînt descrise originea, compoziţia, zăcămintele şi procedeele de extracţie pentru nisipurile bituminoase. Comparativ se analizează proprietăţile petrolului obţinut din nisipurile bituminoase, din petrolul sintetic şi din petrolul sintetic desulfurat. Prin petrol sintetic se înţelege materialul organic obţinut din petrolul din nisipurile bituminoase după desulfurare şi după hidrogenare. Sînt prezentate aspectele ecologice ale unei asemenea valorificări, recuperarea bitumenelor „in situu" şi alte probleme ivite de cercetările recente.

HOCKING, M. B., J. Chem. Educ., **54**, nr. 12, dec. 1977, p. 725—729.

Fibre chimice ignifuge. Intersul manifestat pentru fibrele chimice ignifuge este tot mai mare, iar în acelaşi timp, obţinerea unor fibre de acest tip este legată adesea de dificultăţi. Nu este uşor de găsit un compus care să asigure o ignifugare permanentă, dar care nu modifică apreciabil caracteristicile fizice ale fibrei şi nici nu măreşte considerabil cheltuielile de fabricaţie. Metoda folosită cel

mai frecvent este ignifugarea produsului finit. Dezavantajul acestui procedeu este acela că agentul de ignifugare poate fi îndepărtat cu uşurinţă din fibre prin spălare. Pentru a împiedica aceasta, se caută fixarea pe fibre a compuşilor prin legături chimice. Se recurge la copolimerizare în acele cazuri cînd finisarea ignifugantă nu dă rezultate, de pildă, în cazul fibrelor acrilice. Fibrele ignifuge se pot obţine şi prin elaborarea unor polimeri rezistenţi la flacără; aceştia sînt fie polimeri conţinînd cicluri aromatice şi heterocicluri, fie polimeri cu reţea sterică sau rezultaţi prin legături de hidrogen (novolac).

VÉRTES, É., Magy. Kém. Lapja, **32**, nr. 12, dec. 1977, p. 631—636.

Cercetări privind modificarea stabilităţii la oxidare a uleiului de floarea soarelui, a unturii de porc şi a untului sub acţiunea radiaţiilor gama. S-a cercetat efectul dozelor mici, medii şi mari (10^4, 10^6 şi 10^7 rad) de raze gama (Co^{60}) şi efectul întîrziat asupra stabilităţii la oxidare a uleiului de floarea soarelui, a unturii de porc şi a untului. S-a demonstrat că, în general, stabilitatea scade cu creşterea dozelor de radiaţii utilizate şi a timpului de depozitare, după 32 săptămîni de depozitare constatîndu-se o restabilire parţială a stabilităţii la proba de untură de porc iradiată cu 10^7 rad şi la toate probele de unt iradiate. S-a stabilit o corelaţie mulţumitoare între modificările de stabilitate şi gradul de oxidare (cu excepţia untului), precum şi gradul de alterare la toate grăsimile iradiate.

IVANOV, ST. A. şi STAMATOV, ST. D., Seifen-Öle-Fette-Wachse, **104**, nr. 6, 13 apr. 1978, p. 151—153.

Prevenirea hidrargirismului (continuare): Păstrarea mercurului sub apă sau sub ulei de parafină. Experienţele de laborator au arătat că stratul de apă sau de ulei întîrzie emisia de vapori de Hg, fără însă să o suprime. Echilibrul Hg lichid-Hg dizolvat-Hg vapori se menţine în aer prin difuziunea mercurului spre soluţie pentru a compensa evaporarea mercurului din soluţie. Concentraţiile determinate într-un spaţiu închis demonstrează că barierele de lichid (apă, ulei) sînt străpunse rapid de vaporii de mercur, viteza de trecere a lor depinzînd de grosumea stratului lichid. Lichidele vîscoase (uleiul) oferă o protecţie mai eficace ca apa. Recuperarea Hg sub lichid „protector" va trebui să ţină cont de aceste date. În cazul punerii în practică a procedeului, păstrarea mercurului nu va putea fi decît temporară, cu recuperarea metalului prin evacuări şi curăţiri frecvente. Trebuie asigurate amplasarea într-o incintă bine ventilată şi un strat de lichid protector cît mai gros, asociindu-se eventual un strat gros de apă cu o peliculă de ulei. Ancheta realizată la şase întreprinderi din estul Franţei a reafirmat necesitatea de a decontamina locurile de muncă sau chiar de a le modifica. S-a propus construirea unor bazine de colectare a mercurului sub un strat de apă sau de ulei, dar rezultatele prezentate în acest articol preconizează renunţarea la această idee. Este necesar să se treacă cît mai urgent la recuperarea mercurului şi a compuşilor săi în vase închise, etanşe. De asemenea, se va întocmi un studiu privind metodele fizice şi chimice de decontaminare a locurilor de muncă poluate cu Hg, care va fi pus la dispoziţia beneficiarilor.

PELTIER, A. şi DEMANGE, M., Travail Sécurité, nr. 3, mart. 1978, p. 176, 201—202.

* * *

recenzie

H. ENGELHARDT: Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie. Zweite, überarbeitete und erweiterte Auflage. **Cromatografie de lichide de înaltă presiune.** Ediţia a doua revăzută şi adăugită. Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1977, 257 pag.

Tehnica cromatografiei de lichide de înaltă presiune — HPLC — (high pressure liquid chromatography) s-a dezvoltat extrem de rapid începînd din anul 1969, devenind o metodă analitică de separare şi de determinare mult utilizată datorită eficienţei sale. Această dezvoltare explică şi interesul cu care a fost primită prima ediţie a volumului XIV din seria de lucrări intitulate „Îndrumare pentru practica în laboratoarele de chimie" ce apar în editura Springer, care are drept subiect tehnica HPLC precum şi faptul că ediţia a doua, deşi apare la un interval de numai doi ani, a necesitat revizuirea şi adăugirea în mare măsură a lucrării în special datorită dezvoltării caracterizată de autor drept „furtunoasă" a aparaturii şi sistemelor de separare din cadrul HPLC.

În primul capitol se explică pe scurt clasificarea metodelor cromatografice în scopul definirii cromatografiei de lichide de înaltă presiune şi al delimitării ei în cadrul general al cromatografiei.

Urmează un capitol teoretic privind bazele cromatografiei în care se definesc şi se explică noţiuni ca: retenţie, viteză lineară, porozitate, permeabilitate, lărgime a benzilor, rezoluţie etc. şi se arată modul cum sînt corelate aceste mărimi. Capitolul se încheie cu consideraţiuni privind alegerea coloanei de separare optime care se face în funcţie de cele trei puncte de vedere ce constituie „triunghiul magic" al cromatografiei: rezoluţie, viteză a analizei şi capacitate a coloanei.

Capitolul al treilea este intitulat „Aparatura pentru HPLC" şi prezintă rezervorul de eluent, degazarea eluenţilor, pompe, atenuarea pulsaţiilor, coloana de separare, termostatarea, măsurarea vitezei curentului, colectorul de fracţiuni, înregistratorul şi aparatura pentru eluţia în gradient.

Un capitol separat se referă la detectorii utilizaţi, fiind descrişi, pe rînd: detectorii UV, refractometrele diferenţiale, detectorul de micro-adsorbţie, detectorul de ionizare în flacără, detectorul de fluorescenţă şi o serie de alte sisteme detectoare, inclusiv cuplarea directă HPLC — spectrometrie de masă. Capitolul se încheie cu o comparaţie între detectorii mai importanţi.

În capitolul V sînt prezentate materialele utilizate drept suport şi fazele staţionare. Capitolele VI—IX dezvoltă diferitele variante ale cromatografiei de lichide de înaltă presiune fiind descrise pe rînd: cromatografia de adsorbţie, cromatografia de repartiţie, cromatografia de schimb ionic şi respectiv cromatografia de permeaţie de gel. În cadrul fiecăruia din aceste capitole sînt date şi o serie de exemple ce ilustrează posibilităţile de utilizare ale tehnicii respective.

Capitolul X este intitulat „Alegerea sistemului de separare", iar capitolul XI se referă la tehnici speciale cum sînt: cromatografia preparativă, analiza cantitativă şi analiza de urme.

Ultimul capitol conţine îndrumări privind purificarea solvenţilor ce se utilizează în cromatografia de lichide de înaltă presiune. Volumul se încheie cu o anexă care cuprinde adresele unor firme ce livrează aparatură completă pentru HPLC şi un indice de subiecte. Materialul este bine sistematizat iar prezentarea sa este însoţită de 62 de figuri şi 18 tabele. El se bazează pe o literatură bogată şi la zi, care însoţeşte separat fiecare capitol şi însumează 458 de trimiteri bibliografice.

După cum se arată în cuvîntul introductiv, cartea are drept scop să vină în sprijinul celor ce doresc să-şi procure aparatura pentru HPLC arătînd problemele pe care trebuie să şi le pună, precum şi să faciliteze găsirea sistemului potrivit — fază staţionară şi eluent — necesar diferitelor probleme specifice de separare.

I.C. CIUREA

* * * Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie. Uran. Ergänzungsband, Teil C 1. Verbindungen mit Edelgasen und Wasserstoff sowie System Uran-Sauerstoff. **Tratatul Gmelin de chimie anorganică. Uraniu. Volum suplimentar. Partea C 1. Compuşi cu gazele rare şi hidrogenul. Sistemul uraniu — oxigen.** Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1977.

În cadrul tratatului Gmelin, volumul despre uraniu a apărut în 1936, înainte de descoperirea fisiunii nucleare, şi tot ce se ştia despre acest element şi compuşii săi a putut fi cuprins în mai puţin de 300 pagini. Ca urmare a descoperirilor legate de energia nucleară, studiul proprietăţilor fizice şi chimice ale uraniului a cunoscut o amploare extraordinară. În cadrul efortului întreprins de Institutul Gmelin pentru aducerea la zi a tratatului, a fost abordată şi chimia uraniului, programîndu-se mai multe suplimente la volumul de bază din 1936, pe părţi: partea A: descrierea elementului; partea B: metalul şi aliajele sale; partea C: combinaţiile uraniului; partea D: chimia uraniului în soluţie apoasă. Fiecare parte poate avea mai multe fascicule, astfel că la completarea seriei cunoştinţele despre acest element vor fi concentrate într-un număr de mai multe volume. Pînă în prezent a apărut partea C 3 (în 1975, tratînd despre oxizii dubli ai uraniului) şi partea C1, tratînd despre hidrurile uraniului, sistemul uraniu — oxigen şi unii oxizi sau faze oxidice, ca: UO, U_4O_9, U_3O_7, U_2O_5 şi U_5O_{13} (U_8O_{21}). Este interesant de remarcat că în volumul apărut în 1936 acest subiect era tratat pe o singură pagină, pentru ca în 1977 el să necesite peste 200 de pagini. Partea C 2, aflată sub tipar, se va ocupa de oxizii U_3O_8 şi UO_3, hidroxizii şi peroxizii uraniului. Dioxidul de uraniu UO_2, studiat foarte intens datorită importanţei sale în tehnologia nucleară (combustibil nuclear), va fi prezentat într-un volum separat (C 4). Astfel, numai pentru tratarea compuşilor uraniului cu oxigenul şi hidrogenul sînt necesare 4 volume şi este greu de prevăzut cît se va extinde întreaga serie de suplimente la volumul de bază despre uraniu.

Partea C 1 începe cu o bibliografie generală despre uraniu şi actinide (o listă de monografii).

Capitolul 1, „Uraniul şi gazele rare", conţine date despre interacţiunea fizică dintre aceste elemente şi despre compuşii — puţin caracterizaţi — din seria perxenaţilor de uraniu (VI). Subiectul necesită doar o pagină.

Capitolul 2, „Uraniul şi hidrogenul", se extinde pe 90 de pagini şi tratează: sistemul U—H (diagrama de faze, solubilitatea, difuziunea şi absorbţia hidrogenului în uraniu); ionul monohidrură UH^+; faze metastabile subhidridice; hidrura de uraniu UH_3 (formare, preparare, date termodinamice şi structurale, proprietăţi mecanice, termice, magnetice, electrice, reacţii chimice), deuteridele uraniului; compusul cu tritiu UT_3; hidruri ternare şi polinare.

Capitolul 3, „Uraniul şi oxigenul", tratează în detaliu sistemul uraniu — oxigen (diagrame parţiale de faze U—UO_2, UO_2—U_4O_9, U_4O_9—U_3O_8, U_3O_8—UO_3, UO_3—UO_4), monoxidul de uraniu UO, dioxidul de uraniu UO_2, oxidul U_4O_9, fazele U_3O_7, $UO_{2\cdot40}$—$UO_{2\cdot44}$, U_2O_5, faze intermediare U_2O_5—U_3O_8.

În sistemul uraniu — hidrogen există un singur compus, UH_3, foarte reactiv, în 2 forme polimorfe. La presiunea atmosferică compusul UH_3 are compoziţie stoichiometrică pînă la temperatura de descompunere (430°C); la temperaturi mai înalte, compusul poate exista numai sub presiuni ridicate şi formează şi faze nestoichiometrice UH_{3-x}. Compusul a fost studiat detailat (ca şi derivatul cu deuteriu UD_3, atît din punct de vedere fizic, cît şi chimic). Dintre compuşii ternari prezintă interes deosebit borohidrura volatilă $U(BH_4)_4$ şi aliajul U—Zr—H (combustibil nuclear).

Sistemul uraniu — oxigen este mult mai complex şi a fost cercetat intensiv. Totuşi, în cunoştinţele despre oxizii şi fazele oxidice ale uraniului domneşte oarecare confuzie: au fost descrise aproape 40 de faze oxidice diferite în literatură, dar existenţa şi stabilitatea termodinamică a unora dintre ele este nesigură. Volumul recenzat analizează critic datele publicate şi încearcă să facă oarecare ordine în mulţimea de informaţii contradictorii publicate.

Ca şi volumele anterioare ale tratatului Gmelin, şi volumul recenzat se caracterizează printr-o documentare exhaustivă. Literatura este acoperită pînă la sfîrşitul anului 1975, iar în unele cazuri sînt citate date şi mai recente. Acest volum ca şi întreaga serie de suplimente „Uraniu" este deosebit de important pentru specialiştii implicaţi în chimia şi tehnologia uraniului. De aceea, volumele următoare sînt aşteptate cu mult interes.

În încheiere consemnăm cu plăcere citarea lucrărilor unor autori români (D. I. Marchidan şi colaboratorii), de exemplu la pag. 110, 185 şi 195 ale volumului.

I. HAIDUC

* * * Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie. Molybdän. Ergänzungsband Teil A 1, Metal, Technologie, von Friedrich Benesovsky. **Tratatul Gmelin de chimie anorganică. Molibden. Volumul suplimentar. Partea A. 1. Metalul, tehnologie. de Friedrich Benesovsky.** Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1977, 207 pagini, 21 figuri.

Molibdenul a fost descris în tratatul Gmelin într-un volum publicat în anul 1935. De atunci, chimia şi metalurgia acestui element s-au îmbogăţit considerabil, ceea ce a făcut necesară publicarea unor volume suplimentare, tratarea molibdenului fiind reluată începînd din anul 1975. Astfel, au fost publicate volumele suplimentare B 1 (compuşi cu gazele nobile, hidrogenul şi oxigenul; molibdaţii metalelor alcaline, stibiului şi bismutului — publicat în 1975) şi B 2 (compuşii micşti ai oxizilor de molibden cu oxizii altor metale —1976). Acest volum (A 1), recent publicat, este dedicat în întregime tehnologiei de obţinere a molibdenului şi utilizărilor acestui metal, acoperind literatura publicată pînă la sfîrşitul anului 1976.

Tehnologia molibdenului s-a dezvoltat şi s-a perfecţionat mult în ultimii 30 ani, ca urmare a cererilor mari ale industriei. Procedeele de prelucrare a minereurilor de molibden s-au perfecţionat şi s-au elaborat procedee de producţie la scară mare. Tehnologia antebelică, bazată exclusiv pe metalurgia pulberilor şi pe sinterizare (impusă de temperatura de topire foarte înaltă a acestui metal), a fost perfecţionată, introducîndu-se metode noi de presare în lingouri mari şi procedee de prelucrare în cuptoare de topire cu arc electric sau fascicule de electroni. Totuşi, şi în prezent molibdenul este produs mai mult prin sinterizare decît prin topire. Ca urmare, a apărut un volum foarte mare de literatură, cuprinzînd diverse publicaţii, rapoarte de cercetare (greu accesibile) şi brevete.

În acest tratat se sintetizează informaţiile cuprinse în literatură, punîndu-se la dispoziţia cititorului un volum mare de informaţii, greu de obţinut din alte surse documentare. Astfel, volumul devine o sursă de referinţă inegalabilă. Valoarea lucrării este asigurată şi prin faptul că autorul volumului, dr. F. Benesovsky, de la firma Metallwerk Plansee AG, Reute/Tirol (Austria), este un specialist competent în acest domeniu.

În capitolul 1 al volumului se tratează despre obţinerea molibdenului din minereuri şi produse secundare. Sînt descrise procese în stare solidă (bazate pe flotaţia, prăjirea, sublimarea sau clorurarea minereurilor) şi procese hidrometalurgice (procese chimice umede). Există o mare varietate de procedee, bazate pe tratarea minereurilor cu amoniac, hidroxizi alcalini, hipocloriţi, sulfuri alcaline acizi clorhidric, sulfuric sau azotic şi chiar oxidarea electrochimică sau biologică. Printre procedeele de separare sînt descrise metode care utilizează extracţia şi adsorbţia. În acelaşi capitol sînt prezentate procedee de recuperare a molibdenului din deşeuri şi reziduuri (aliaje, catalizatori uzaţi, combustibil nuclear epuizat, cenuşă de cărbuni etc.)

În capitolul al 2-lea se descriu procedeele de preparare a metalului. Printre acestea sînt prezentate tehnologii bazate pe reacţii de reducere (cu hidrogen, carbon, siliciu, metale alcaline şi alcalinoteroase, zinc, aluminiu, ceriu, staniu, plumb sau cupru), reacţii de descompunere a unor compuşi (halogenuri de molibden sau hexacarbonil de molibden), electroliza sărurilor topite.

În capitolul al 3-lea se descriu tehnologiile de prelucrare a metalului, bazate pe sinterizare şi topire (în arc electric sau în fascicul de electroni).

În capitolul al 4-lea sînt prezentate procedeele de obținere a unor forme speciale de molibden (de exemplu monocristale, straturi de molibden depuse pe alte materiale).
În ultimul capitol sînt enumerate numeroase utilizări ale molibdenului în lămpi incandescente și tuburi electronice, în construcția de mașini și automobile, industria chimică, industria sticlei, construcția unor cuptoare speciale, contacte și electrozi, palete de turbine, termoelemente, tehnologie spațială și nucleară.
Volumul recenzat prezintă interes nu numai pentru chimiști, ci și pentru metalurgiști și alți specialiști în tehnologia metalelor rare. Cartea nu poate lipsi din biblioteca nici unui institut sau laborator implicat în cercetări legate de tehnologia molibdenului. Consultînd listele de citate bibliografice ale volumului, se constată că autorul a prelucrat un mare volum de date din literatură, cuprinzînd lucrări dispersate în foarte multe reviste (inclusiv Bul. Inst. Politehn. Iași -autori C. Calistru, I. Grigoriu ș.a și Bul. Științ. Inst. politeh. Cluj—autori A. Domșa ș.a.) și brevete. Întrucît literatura de brevete nu este întotdeauna demnă de încredere, este lăudabil faptul că informațiile culese din această sursă sînt prezentate separat, dînd astfel cititorului interesat posibilitatea de a alege între informațiile sigure și cele îndoielnice. Se pare că literatura a fost tratată exhaustiv, și nici o altă sursă documentară nu conține o asemenea bogăție de informații asupra tehnologiei molibdenului.
Textul volumului este scris în limba germană, dar fiecare capitol are un rezumat introductiv în limba engleză.

I. HAIDUC

* * * Kennen Sie Beilstein? **Cunoașteți Beilsteinul?** Springer, Verlag Berlin-Heidelberg-New York, 1978, 36 pag.
Institutul Beilstein din Frankfurt / Main a elaborat recent acest nou ghid de chimie organică, care dă într-o formă scurtă și precisă lămuriri cu privire la binecunoscutul „Tratat de chimie organică — Beilstein", o operă de mare amploare asemănătoare vastei lucrări „Gmelin — tratat de chimie anorganică". Primul capitol al acestui ghid se intitulează „Întrebări cu privire la Beilstein" și prezintă sub formă de întrebări și răspunsuri lucrarea de bază a tratatului (Hauptwerk) și cele patru serii complementare apărute pînă acum, fiecare cuprinzînd cîte 27 de volume (sau grupe de volume), în care este prelucrată întreaga literatură de specialitate cu privire la prepararea și proprietățile compușilor carbonului.
Se specifică că la elaborarea tratatului Beilstein lucrează în cadrul institutului cu același nume mai mult de 100 de chimiști și fizico-chimiști care pregătesc milioane de fișe din literatura de specialitate și le clasifică după sistemul Beilstein.
Capitolul al doilea arată „Cum se caută și se găsesc compușii în Beilstein," iar în cele două subcapitole sînt cuprinse indicații cu privire la căutarea de subiecte și de formule cu ajutorul indexurilor și, respectiv al sistemului Beilstein. Ultimul mod de a căuta compușii, fiind special pentru acest tratat, este descris și exemplificat pe larg. Pentru ușurarea orientării conținutul celor 27 de volume ale tratatului este sintetizat într-un tabel, iar etapele procedeului general pentru consultarea volumului Beilstein în vederea găsirii unei anumite substanțe organice sînt redate într-o schemă-bloc sugestivă și clară.
În capitolul al treilea este redată pe scurt „Istoria Beilsteinului" care va împlini în curînd 100 de ani de la apariție. Se arată că profesorul F. K. Beilstein, succesor al lui Mendeleev la catedra din St. Petersburg, a editat în anii 1881—1882 prima ediție a Tratatului de chimie organică, și au mai apărut încă două ediții. Cum editarea unei opere de o asemenea amploare nu putea fi făcută de un singur autor, ea a fost preluată de Societatea germană de chimie. Apariția volumelor celei de-a patra ediții a început din anul 1918 și continuă și în prezent în cadrul seriilor complementare.
Tartatul Beilstein reprezintă un mijloc de informare de o incontestabilă valoare, verificată de-a lungul anilor, pentru toți cei ce lucrează în domeniul chimiei organice în învățămîntul superior, cercetare și industrie ghidul „Cunoașteți Beilsteinul?" se adresează în primul rînd studenților care se inițiază în metodele de documentare în literatura de specialitate, dar poate fi de folos tuturor celor ce consultă Beilsteinul, pentru o mai rapidă orientare și găsire a materialului ce-i interesează.
„Cunoașteți Beilstein?" a fost editată și în limbile engleză („How to use Beilstein") și japoneză și este distribuită gratuit tuturor celor interesați de către: Springer-Verlag, Heidelberger Platz 3, D—1000 Berlin 33.
Se poate solicita și o schemă de dimensiunea 1 m/1,40 m, „The Beilstein Chart", care cuprinde exemple tipice de formule pentru diferitele volume individuale ale tratatului Beilstein.

I.C. CIUREA

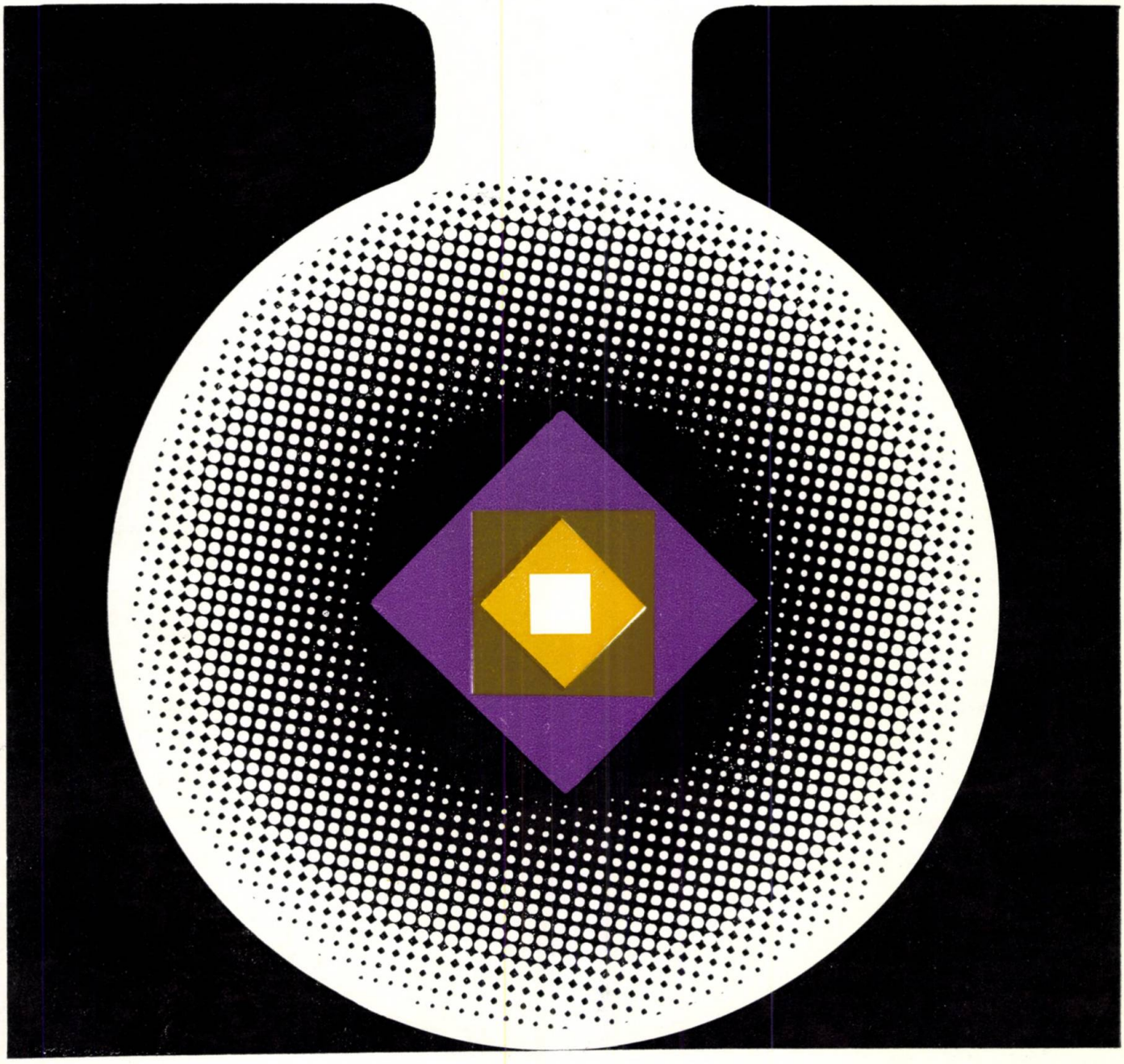
INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
OFICIUL DE INFORMARE DOCUMENTARĂ PENTRU INDUSTRIA CHIMICĂ
REVISTA DE CHIMIE
Calea Plevnei 139, telefon 49.22.60, CP 2010, București, Sectorul VII

Editor și administrator: I.P.A.C. — București, str. Bosianu 27—29, sectorul V; telefon 15 25 80; cont virament 30.14.5.03.40. BN R.S.R., filiala sectorului 1; abonamente și comenzi de publicitate se primesc pe adresa editurii; de vînzare la librăriile din țară; prețul unui exemplar: 8 lei. Cititorii din străinătate se pot abona prin ILEXIM, Departamentul export—import presă, P.O. Box 136—137. Telex 11226, str. 13 Decembrie nr. 3, București, România. Taxele poștale achitate anticipat conform aprobării DGPTc 137/10567/1977.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică", Calea Șerban Vodă nr. 133—135, București

Index 44304

ROMANIAN DYESTUFFS



A WIDE RANGE OF DYESTUFFS:

acid, chrome, cation, direct, reactive, sulphur, naphthol, dispersion, complex. They are produced by the COLOROM-Codlea and SINTOFARM-Bucharest enterprises and are utilized in the leather industry, lacquers and inks processing, plastics industry, rubber industry, medicinal drugs industry and for domestic use.

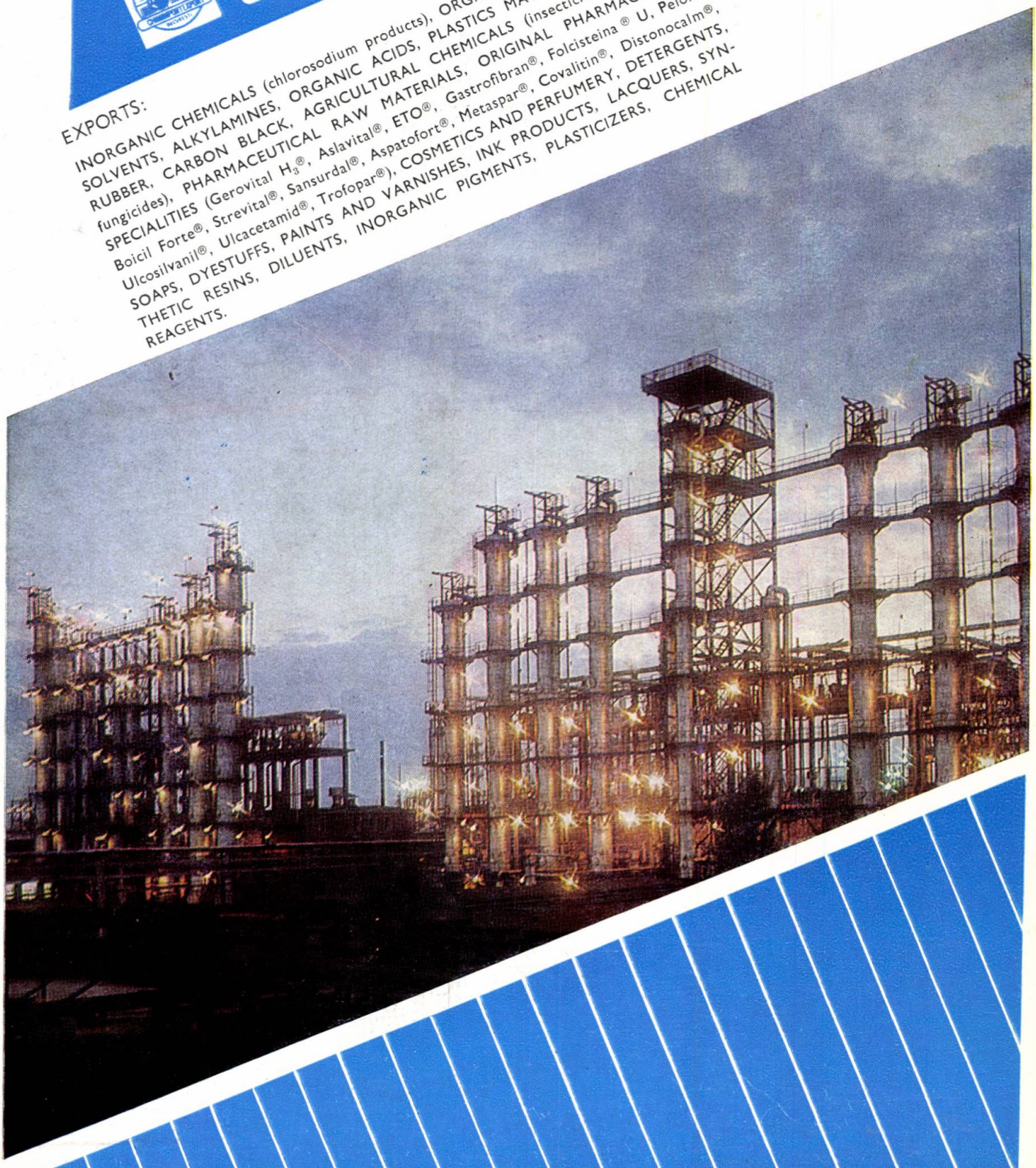
Exporter: CHIMIMPORTEXPORT • Bucharest — Romania • 10, Republicii Blvd.
Telephone: 16 06 36; Telex: 011184, 011185; P.O.B.: 525

chimimportexport

SPECIALIZED FOREIGN TRADE ENTERPRISE
10, Republicii Blvd. • Telephone: 16 06 36
Telex: 011184, 011185 • P.O.B.: 525
BUCHAREST — ROMANIA

EXPORTS:

INORGANIC CHEMICALS (chlorosodium products), ORGANIC INTERMEDIATES AND SOLVENTS, ALKYLAMINES, ORGANIC ACIDS, PLASTICS MATERIALS, SYNTHETIC RUBBER, CARBON BLACK, AGRICULTURAL CHEMICALS (insecticides, herbicides, fungicides), PHARMACEUTICAL RAW MATERIALS, ORIGINAL PHARMACEUTICAL SPECIALITIES (Gerovital H_3®, Aslavital®, ETO®, Gastrofibran®, Folcisteina © U, Pelox®, Boicil Forte®, Strevital®, Sansurdal®, Aspatofort®, Metaspar®, Covalitin®, Distonocalm®, Ulcosilvanil®, Ulcacetamid®, Trofopar®), COSMETICS AND PERFUMERY, DETERGENTS, SOAPS, DYESTUFFS, PAINTS AND VARNISHES, INK PRODUCTS, LACQUERS, SYNTHETIC RESINS, DILUENTS, INORGANIC PIGMENTS, PLASTICIZERS, CHEMICAL REAGENTS.



Danubiana

It is a partner that asserts itself all over the world

The quality of the goods and the prompt deliveries are the main characteristics of the export programme that covers a great range of products:

CHEMICAL FERTILIZERS: urea, ammonium nitrate, calcium ammonium nitrate, complex fertilizers, diammonium phosphate, superphosphate

TYRES: radial, radial steel and conventional tyres, as well as inner tubes for passenger cars, trucks, tractors, industrial and agricultural vehicles

PROCESSED PLASTIC ITEMS:

PVC — granulates, films, sheetings, floorings, pipes, tubes, profiles, simple and corrugated plates

Polyethylene — blown films, sacks and bags

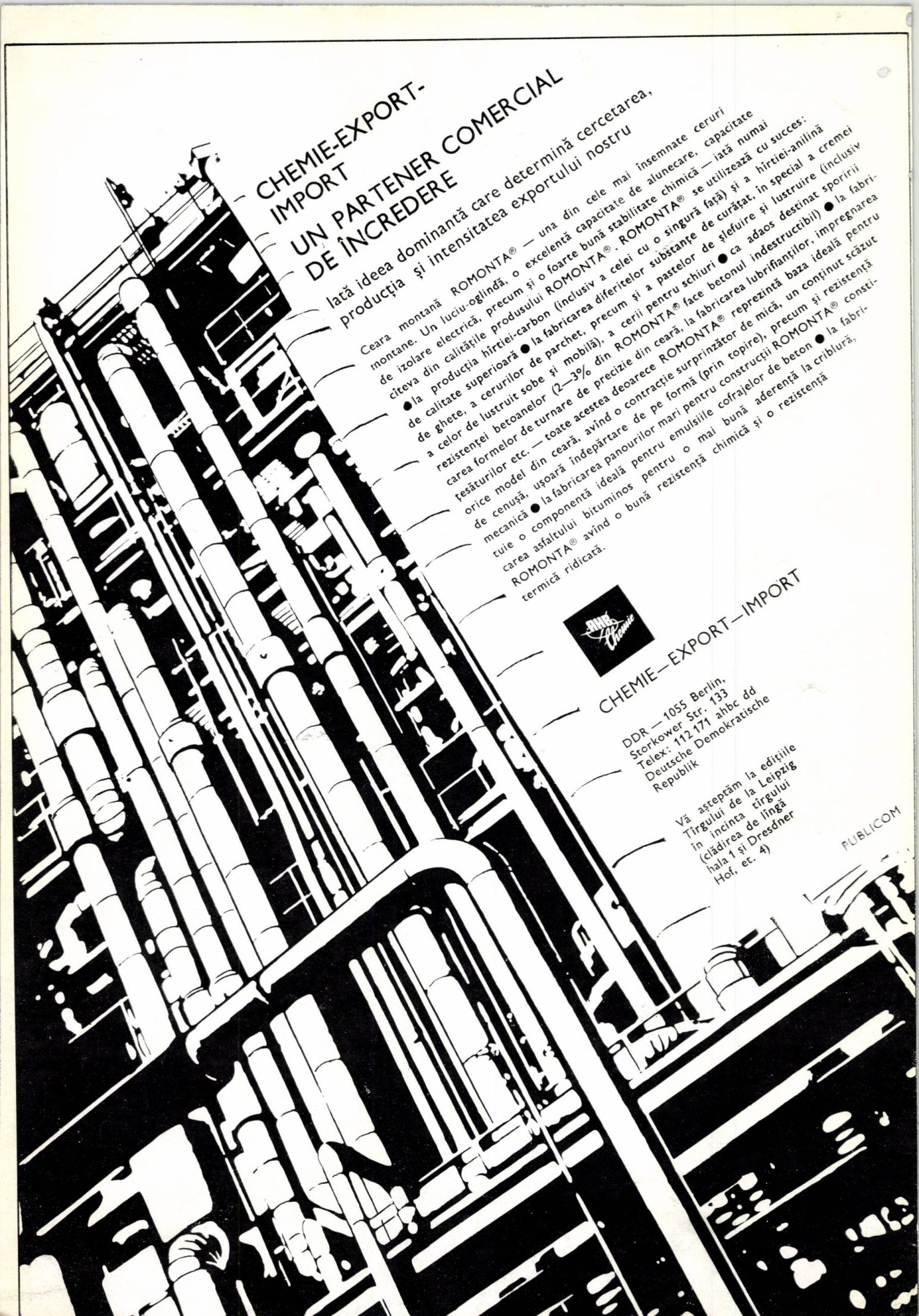
Polystyrene — thermoformed products

Injection moulded and blown articles — for industry and consumer goods (barrels, cans, baskets, technical parts)

CHEMICAL FIBERS AND YARNS: polyamid, polyester, fibers and yarns; polyacryl fibers, polypropylen fibers; cellulose fibers and yarns

OTHER CHEMICAL ITEMS: sodium nitrate, sodium nitrite, ammonium bicarbonate, butanol, methanol, methyl acetate, butyl acetate, adipic acid, caprolactam, cyanuril chloride.

DANUBIANA — Enterprise for Foreign Trade
202 A, *Splaiul Independenței* • *Bucharest — ROMANIA* • *Telephone:* 49 50 10, 49 50 60; *Telex:* 11489, 11748, 11842, 10074 *DANAZ—R; P.O.B.:* 3915



CHEMIE-EXPORT-IMPORT

UN PARTENER COMERCIAL DE ÎNCREDERE

Iată ideea dominantă care determină cercetarea, producția și intensitatea exportului nostru

Ceara montană ROMONTA® — una din cele mai însemnate ceruri inontane. Un luciu-oglindă, o excelentă capacitate de alunecare, capacitate de izolare electrică, precum și o foarte bună stabilitate chimică — iată numai cîteva din calitățile produsului ROMONTA®. ROMONTA® se utilizează cu succes: ● la producția hîrtiei-carbon (inclusiv a celei cu o singură față) și a hîrtiei-anilină de calitate superioară ● la fabricarea diferitelor substanțe de curățat, în special a cremei de ghete, a cerurilor de parchet, precum și a pastelor de șlefuire și lustruire (inclusiv a celor de lustruit sobe și mobilă), a cerii pentru schiuri ● ca adaos destinat sporirii rezistenței betoanelor (2—3% din ROMONTA® face betonul indestructibil) ● la fabricarea formelor de turnare de precizie din ceară, la fabricarea lubrifianților, impregnarea țesăturilor etc. — toate acestea deoarece ROMONTA® reprezintă baza ideală pentru orice model din ceară, avînd o contracție surprinzător de mică, un conținut scăzut de cenușă, ușoară îndepărtare de pe formă (prin topire), precum și rezistență mecanică ● la fabricarea panourilor mari pentru construcții ROMONTA® constituie o componentă ideală pentru emulsiile cofrajelor de beton ● la fabricarea asfaltului bituminos pentru o mai bună aderență la criblură, ROMONTA® avînd o bună rezistență chimică și o rezistență termică ridicată.

CHEMIE—EXPORT—IMPORT

DDR — 1055 Berlin,
Storkower Str. 133
Telex: 112 171 ahbc dd
Deutsche Demokratische
Republik

Vă așteptăm la ediția
Tîrgului de la Leipzig
în incinta tîrgului
(clădirea de lîngă
hala 1 și Dresdner
Hof, et. 4)

PUBLICOM

THE ROMANIAN COSMETICS INDUSTRY

*

produces by
the enterprises

MIRAJ · Bucharest

FARMEC · Cluj-Napoca

NIVEA · Brașov

a large assortment of

*

ORIGINAL COSMETICS

· eye and face creams
tonic lotions
· hydrating creams and
emulsions for complexion
· hair lotions
shampoos
· bath foamings

*

OTHER COSMETIC PRODUCTS

lotions and emulsions · face and hand creams
powders · make-up products · shampoos
hair colours · deodorizers
dental pastes · shaving creams

PERFUMERY PRODUCTS

· Cologne water
· toilet water
· perfumes

Exporter: CHIMIMPORTEXPORT — 10, Republicii Blvd.; P.O.B.: 525; Telex: 011184 and 011185; Telephone: 16 06 36
Cables: CHIMIMPORTEXPORT ✧ Bucharest—ROMANIA

romanian tyres

VICTORIA DANUBIANA

● conventional tyres for motor-cars ● radial tyres for motor-cars, textile/textile, textile/metal and with metalic cord ● conventional tyres for trucks ● radial tyres for trucks, textile/metal all steel and with metalic breaker ● diagonal tyres for trucks ● tyres for trucks and agricultural machines ● tyres for plant transport means

The products are exported through

DANUBIANA

ENTERPRISE FOR FOREIGN TRADE

202 A, Splaiul Independenței ● Bucharest — ROMANIA ● Telephone: 49 50 10, 49 50 60 ● Telex: 11489, 11748, 11842, 10074
DANAZ-R ● P.O.B.: 3915

E 1446

revista de chimie

* chimie
* inginerie chimică
* utilaj chimic

* septembrie 1978 *
9
* vol. 29 . pag. 809–904 *

RCBUAU 29 (9) 809—904 (1978)

★ INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE ★ BUCUREȘTI — ROMÂNIA ★

Danubiana

It is a partner that asserts itself all over the world

The quality of the goods and the prompt deliveries are the main characteristics of the export programme that covers a great range of products:

CHEMICAL FERTILIZERS: urea, ammonium nitrate, calcium ammonium nitrate, complex fertilizers, diammonium phosphate, superphosphate

TYRES: radial, radial steel and conventional tyres, as well as inner tubes for passenger cars, trucks, tractors, industrial and agricultural vehicles

PROCESSED PLASTIC ITEMS:

PVC — granulates, films, sheetings, floorings, pipes, tubes, profiles, simple and corrugated plates

Polyethylene — blown films, sacks and bags

Polystyrene — thermoformed products

Injection moulded and blown articles — for industry and consumer goods (barrels, cans, baskets, technical parts)

CHEMICAL FIBERS AND YARNS: polyamid, polyester, fibers and yarns; polyacryl fibers, polypropylen fibers; cellulose fibers and yarns

OTHER CHEMICAL ITEMS: sodium nitrate, sodium nitrite, ammonium bicarbonate, butanol, methanol, methyl acetate, butyl acetate, adipic acid, caprolactam, cyanuril chloride.

DANUBIANA — Enterprise for Foreign Trade
202 A, *Splaiul Independenței* • *Bucharest — ROMANIA* • *Telephone:* 49 50 10, 49 50 60; *Telex:* 11489, 11748, 11842, 10074 *DANAZ—R; P.O.B.:* 3915

RASOTHERM®

Condiții extreme sînt obișnuite în laborator!

Si ceeace se folosește zilnic, trebuie să fie rezistent la schimbare continuă de temperaturi extreme, la combinații chimice, la influențe mecanice. Trebuie să fie din sticlă. Pentru acest scop. Vă oferim un sortiment de sticlărie de laborator din sticlă pentru vase de calitate înaltă.

RASOTHERM® Sticlă de boro-silicat din R.D.G.

Rezistență la schimbări de temperatură > 250° △ t
impermeabilitate de clasă înaltă
clasă 1. de acid
clasă 2. de leșie

Pahar de laborator
cu divizare de orientare de formă joasă și înaltă cu sau fără cioc

Vas conic
cu divizare de orientare cu gît strîmt și larg cu margine bordurată, cilindric sau tub șlefuit A

Alambic rotund
cu gît strîmt și larg cu margine bordurată, cilindric sau tub șlefuit A

Flacon
cu gît strîmt sau larg cu margine bordurată, cilindric sau tub șlefuit A

Alambic Kjeldahl
cu margine bordurată, cilindric sau tub șlefuit A

Alambic de indice de iod
cu bușon – capac și divizare de orientare

Cristalizatoare

Glas Keramik

Ag. 41/91/77 rumän.

Glas Keramik
Volkseigener
Außenhandelsbetrieb der
Deutschen Demokratischen
Republik
DDR - 108 Berlin

VEB KOMBINAT
TECHNISCHES GLAS
ILMENAU

VEB JENA[er] GLASWERK
SCHOTT & GEN., JENA

Vă recomandăm, de asemena, din programul nostru de export:

Instalaţii tehnice

Conducte din tuburi de sticlă

Coloane cromatografice cu accesorii

Aparate pentru cromatografia pe strat subţire

Aparate Warburg

Aparate pentru distilare

Termometre de laborator

Termometre de contact

Vă rog să trimiteţi informaţii suplimentare cu privire la:

- ◯ Instalaţii tehnice
- ◯ In limba germană
- ◯ Conducte din tuburi de sticlă
- ◯ In germană
- ◯ engleză
- ◯ franceză
- ◯ rusă
- ◯ spaniolă
- ◯ Coloane cromatografice cu accesorii
- ◯ In engleză
- ◯ franceză
- ◯ rusă
- ◯ Aparate pentru cromatografia pe strat subţire
- ◯ In engleză
- ◯ rusă
- ◯ Aparate Warburg
- ◯ In germană
- ◯ engleză
- ◯ rusă
- ◯ franceză
- ◯ spaniolă
- ◯ Aparate pentru distilare
- ◯ In germană
- ◯ engleză
- ◯ rusă
- ◯ franceză
- ◯ spaniolă
- ◯ Termometre de laborator
- ◯ In germană
- ◯ engleză
- ◯ rusă
- ◯ franceză
- ◯ Termometre de contact
- ◯ In germană
- ◯ engleză
- ◯ rusă
- ◯ franceză
- ◯ Sticlă cavă tehnico-chimică
- ◯ In germană
- ◯ engleză
- ◯ rusă
- ◯ franceză
- ◯ spaniolă

Se roagă a se însemna cu cruce cele corespunzătoare.

Expeditorul:

Numele: _____

Profesia: _____

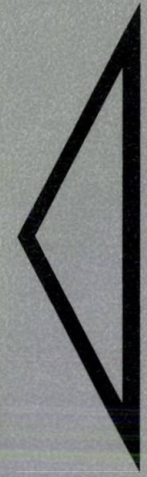
Strada: _____

Localitatea: _____

Țara: _____

Glas Keramik
Volkseigener
Außenhandelsbetrieb
der DDR
Abt. Werbung und Messen

DDR–108 Berlin
Kronenstraße 19–19a



La cererea dumnevoastră, vă vom trimite gratuit și cu caracter neobligator material informativ.

REÎNNOIŢI-VĂ ABONAMENTELE PE ANUL 1979

LA PUBLICAŢIILE

INSTITUTULUI CENTRAL DE CHIMIE

revista de chimie

materiale plastice

Destinate atît specialiştilor din sectorul cercetării cît şi celor care lucrează nemijlocit în producţie, revistele noastre, singurele publicaţii de acest gen din ţară, vor publica pe mai departe studii şi comunicări privind cercetarea ştiinţifică românească în chimie, aplicarea rezultatelor cercetării în producţie şi eficienţa acesteia, teme de inginerie chimică şi de utilaje precum şi o gamă bogată şi diversă de informaţii referitoare la evoluţia chimiei pe plan mondial.

ABONAMENTE LA:

I.P.A.C. — Redacţia, Bucureşti, str. Bosianu nr. 27—29, sector 5, telefon: 49.65.80/148, cont virament 30 14 5 03 40 B.N.R.S.R., filiala sectorului 1

revista de chimie

ORGAN AL INSTITUTULUI CENTRAL DE CHIMIE
MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

• chimie
• inginerie chimică
• utilaj chimic

* septembrie 1978 * vol. 29 * 9 * pag. 809-904

O nouă vizită de lucru a tovarășului Nicolae Ceaușescu 813

S. D. RAȘEEV și SAYED EL KHARASHI
Studiul hidrocracării benzinei (fracțiunea 90—160°C). III. Cinetică 815

GH. DĂNILĂ
Utilizarea 2-tionotiazolid-4-onelor ca intermediari în sintezele organice 820

C. I. SAVU și R. C. ȚUNESCU
Hidrogenerea uleiului de șist de Anina. Influența parametrilor tehnologici asupra hidrogenării fracțiunii 68—500°C a uleiului de șist de Anina. 822

L. TOPOR, I. MOLDOVEANU și E. IVANA
Conversia metanului cu bioxid de carbon 825

M. I. VASS, și C. CONȚESCU
Reducerea și formarea aliajului în catalizatorii Ni-Cu 828

ȘT. ZUCA, M. KERTÉSZ, R. BORCAN, D. POPESCU și M. BUȘILĂ
Proprietățile fizico-chimice ale electroliților utilizați la electroliza clorurii de aluminiu 832

S. LICĂ
Comportarea electrochimică a argintului în soluție de KOH 837

L. BADEA
Optimizarea structurii unei scheme complexe prin programare neliniară 841

O. IORDACHE, C. MIRCIOIU
Modelarea stratului fluidizat prin lanțuri polistochastice 844

I. CHEȚA, GH. SORESCU și C. STRĂTULĂ
O nouă metodă rapidă de calcul al absorbției în sistem multicomponent 847

V. ELIU-CEAUȘESCU, L. KURUNCZI și R. VÎLCEANU
Analiza variantei aplicată la un reactor continuu tubular operat în regim uniform și pulsator 851

V. BRÎNZOI și M. POPA
Factorii care influențează coroziunea fisurantă a unor oțeluri în alcooli inferiori 855

AL. TOFAN și M. MACOVEANU
Metodă rapidă pentru controlul conținutului de săruri al apelor 859

E. SÂRGHIE și I. SÂRGHIE
Separarea prin extracție a elementelor din grupa a III-a. I. Separarea în sistemul clorură — prometazină 863

V. ARMEANU și S. HORNAR
Influența unor parametri fundamentali asupra sensibilității metodei în analizele prin stripping anodic 867

H. W. LANGFELD și I. DAN
Contribuție la analiza cromatografică a produselor de sulfonare a β-naftolului 873

A. PAVEL
Calculul mecanic al tubulaturii rectilinii a serpentinelor de reacție ale cuptoarelor tehnologice petrochimice 877

SCURTE COMUNICĂRI

A. CARACULACU, A. BARBĂLATĂ și G. E. GRIGORIU
Metodă spectroscopică în IR pentru determinarea impurităților cu grupări nitrice din diizocianații aromatici 887

GH. BALICA, C. TUDOR și V. PETRESCU
Identificarea guanetidinei prin cromatografie în strat subțire 888

● Cronică 843 ● Noutăți pe meridiane 889 ● Din țările socialiste 895 ● Documentare 896
● Recenzii 836, 846, 854, 876, 886, 894 ● Brevete 819, 831, 872

COPERTA: Combinatul de îngrășăminte chimice — Tg. Mureș. Vedere parțială.

CONTENTS

S. D. RAŞEEV, SAYED EL KHARASHI
A Study on Naphta Hydrocracking (90–160°C Fraction). III. The Kinetics 815

GH. DĂNILĂ
The Utilization of 2-Thion-thiazolide-4-ones as Intermediates in the Organic Syntheses 820

C. I. SAVU, R. C. ŢUNESCU
The Hydrogenation of the Shale Oil of Anina. The Influence of the Technological Parameters on the Hydrogenation of the 68–500°C Fraction of the Shale Oil of Anina 822

L. TOPOR, I. MOLDOVEANU, E. IVANA
Methane Conversion with Carbon Dioxide 825

M. I. VASS, C. CONŢESCU
The Reduction and Formation of the Alloy in Ni-Cu Catalysts 828

ST. ZUCA, M. KERTÉSZ, R. BORCAN, D. POPESCU, M. BUŞILĂ
The Physical and Chemical Properties of the Electrolytes Used in the Electrolysis of Aluminium Chloride 832

S. LICĂ
The Electrochemical Behaviour of Silver in KOH Solution 837

L. BADEA
Optimization of the Structure of a Complex Flow Sheet by Nonlinear Programming 841

O. IORDACHE, C. MIRCIOIU
The Fluidised Bed Simulation by Polystochastic Chains 844

I. CHEŢE, GH. SORESCU, C. STRĂTULĂ
Rapid Calculus Method of Absorption in Multi-component System 847

V. ELIU-CEAUŞESCU, L. KURUNCZI, R. VÎLCEANU
The Variation Analysis as Applied to a Continuous Tubular Reactor Operated in Uniform and Pulsating Regime 851

V. BRÎNZOI, M. POPA
Factors Affecting the Fissuring Corrosion of Some Steels in Low-Grade Alcohols 855

AL. TOFAN, M. MACOVEANU
A Rapid Method for Checking the Salt Contents of Waters 859

E. SÎRGHIE, I. SÎRGHIE
Separation by Extraction of Group III-Elements. I. The Separation in the Chloride-Prometazine System 863

V. ARMEANU, S. HORNAR
The Influence of Some Basis Parameters on the Sensitivity of the Method in Anodic Stripping Analyses 867

H. W. LANGFELD, I. DAN
A Contribution to the Chromatographic Analysis of the Sulphonation Products of β-Naphtol 873

A. PAVEL
The Mechanical Calculus of the Rectilinear Tubing of the Reaction Coils of Petrochemical Technological Furnaces 877

BRIEF REPORTS

A. CARACULACU, A. BARBĂLATĂ, G. E. GRIGORIU
An IR Spectroscopic Method for the Determination of Impurities with Nitric Groupings in Aromatic Diisocyanates 887

GH. BALICA, C. TUDOR, V. PETRESCU
Identification of Guanetidine by Thin-Layer Chromatography 888

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, Calea Plevnei, nr. 139, Bucureşti, C.P. 2010 România

COVER: The Chemical Combine in Tg-Mureş. Partial View

СОДЕРЖАНИЕ

С. Д. РАШЕЕВ, САЙЕД ЭЛЬ КАРАШИ
Изучение гидрокрекинга бензина (фракция 90—160 °С). III. Кинетика. 815

Г. ДЭНИЛЭ
Применение 2 — тионо — тиазолид — 4 — онов в качестве промежуточных соединений в органических синтезах 820

К, И. САВУ, Р. К. ТУНЕСКУ
Гидрирование сланцевого масла Аниновского месторождения. Влияние технологических параметров на гидрирование фракции 68—500 °С сланцевого масла Аниновского месторождения 822

Л. ТОПОР, Й. МОЛДОВЯНУ, Е. ИВАНА
Конверсия метана двуокисью углерода 825

М. И, ВАСС, К. КОНЦЕСКУ
Восстановление и образование сплава в катализаторах Ni—Cu 828

ШТ, ЗУКА, М. КЕРТЕС, Р. БОРКАН, Д. ПОПЕСКУ М. БУШИЛЭ
Физико — химические свойства электролитов применяемых в электролизе $AlCl_3$ 832

С. ЛИКЭ
Электрохимическое поведение серебра в растворе КОН 837

Л. БАДЯ
Оптимизация структуры сложной схемы применением нелинейного программирования 841

О. ЙОРДАКЕ, И. МИРЧОИУ
Симулирование флюидизированного слоя полистохастическими цепями 844

И. ГЕЦА, Г. СОРЕСКУ, К. СТРЭТУЛЭ
Быстрый метод расчета адсорбции в много-компонентной системе 847

В. ЕЛИУ-ЧАУШЕСКУ, Л. КУРУНЧИ, Р. ВЫЛЧАНУ
Дисперсионный анализ примененный к непрерывному трубчатому реактору работающему в постоянном и пульсирующем режимах 851

В. БРЫНЗОЙ, М. ПОПА
Факторы влияющие на разъедающую коррозию некоторых сталей в низших спиртах 855

АЛ. ТОФАН, М. МАКОВЯНУ
Быстрый метод контроля слоевого содержания вод 859

Е. СЫРГИЕ, И. СЫРГИЕ
Экстракционное отделение элементов третьей группы. I. Отделение в системе хлорид — прометазин 863

В. АРМЯНУ, С. ХОРНЕР
Влияние некоторых основных параметров на чувствительность в анализах методом анодного стриппинга 867

Г. В. ЛАНГФЕЛЬД, И. ДАН
Вклад в хроматографический анализ продуктов сульфонации β-нафтола 873

А. ПАВЕЛ
Механический расчет прямолинейной части реакционных змеевиков нефтехимических технологических печей 877

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

А. КАРАКУЛАКУ, А. БАРБЭЛАТЭ, Г. Е. ГРИГОРИУ
ИК спектроскопический метод определения примесей с нитровыми группами в ароматических диизоцианатов 887

Г. БАЛИКА, К. ТУДОР, В. ПЕТРЕСКУ
Определение гуанетидина методом тонкопленочной хроматографии 888

Желающие вступить в переписку с авторами могут обратитьс я по следующему адресу:
Revista de Chimie, Calea Plevnei, nr. 139, Bucureşti, C.P. 2010 România,

ОБЛОЖКА: Комбинат хуммическух удохрений Тг. Муреш, Частичный вид

INHALT

S. D. RAŞEEV, SAYED EL KHARASHI

Untersuchung der Benzinhydrokrackung (Fraktion 90—160°C). III. Kinetik 815

GH. DĂNILĂ

Verwendung von 2-Thiono-Thiozolid-4-Onen als Zwischenprodukte in den organischen Synthesen 820

C. I. SAVU, R. C. ŢUNESCU

Hydrierung des Anina-Ölschiefers. Einfluss der technologischen Parameter auf die Hydrierung der Fraktion 68—500°C des Anina-Ölschiefers 822

L. TOPOR, I. MOLDOVEANU, E. IVANA

Umwandlung des Methans mit Kohlendioxid 825

M. I. VASS, C. CONŢESCU

Reduktion und Bildung der Legierung in den Ni-Cu-Katalysatoren 828

ŞT. ZUCA, M. KERTÉSZ, R. BORCAN, D. POPESCU, M. BUŞILĂ

Physikalisch-chemische Eigenschaften der, in der Elektrolyse des Aluminiumchlorids verwendeten Elektrolyte 832

S. LICĂ

Elektrochemisches Verhalten des Silbers in KOH-Lösung 837

L. BADEA

Gefügeoptimisierung eines komplexen Schema durch nichtlineare Programmierung 841

O. IORDACHE C. MIRCIOIU

Simmulierung der Wirbelschicht durch polystochastische Ketten 844

I. CHEŢA, GH. SORESCU, C. STRĂTULĂ

Methode zur Berechnung der Absorbtion im Mehrstoffsytem 847

V. ELIU-CEAUŞESCU, L. KURUNCZI, R. VÎLCEANU

Analyse der bei einem kontinuierlichen Röhrenreaktor angewandten Variation bei gleichlaufendem Aussetzbetrieb 851

V. BRÎNZOI, M. POPA

Einflussfaktoren der rissbildenden Korrosion bei einigen Stählen in minderwertigen Alkoholen 855

AL. TOFAN, M. MACOVEANU

Schnellverfahren für die Kontrolle des Salzgehalts in Gewässern 859

E. SÂRGHIE, I. SÎRGHIE

Trennung der Elemente aus der 3. Gruppe durch Extraktion. I. Trennung im System Chlorid-Promethazin 863

V. ARMEANU, S. HORNAR

Einfluss einiger Grundparameter auf die Sensibilität des Verfahrens in den Analysen durch anodisches Stripping 867

H. W. LANGFELD, I. DAN

Beiträge zur chromatographischen Analyse der Sulphonprodukte des β-Naphthols 873

A. PAVEL

Mechanische Berechnung der geradelinigen Verrührung der Reaktionsschlange petrochemischer technologischer Öfen 877

KURZNACHRICHTEN

A. CARACULACU, A. BARBĂLATĂ, G. E. GRIGORIU

Spektroskopische IR-Metode zur Ermittelung der Verunreinigungen mit Nitrilgruppe in aromatischen Diisozyanaten 887

GH. BALICA, C. TUDOR, V. PETRESCU

Bestimmung des Guanetidins durch Dünnschichtchromatographie 888

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, Calea Plevnei, nr. 139, Bucureşti, C.P. 2010, România

TITELBILD: Chemiekombinat im Tg-Mureş Teilansicht.

SOMMAIRE

S. D. RAŞEEV, SAYED EL KHARASHI

Etude sur l'hydrocraquage de l'essence (fraction 90—160°C). III. La cinétique 815

GH. DĂNILĂ

L'utilisation des 2-thion-thiazolide-4-ones comme intermédiaires dans les synthèses organiques 820

C. I. SAVU, R. C. ŢUNESCU

L'hydrogénation de l'huile de schiste d'Anina. L'influence des paramètres technologiques sur l'hydrogénation de la fraction 68—500°C de l'huile de schiste d'Anina 822

L. TOPOR, I. MOLDOVEANU, E. IVANA

La conversion du méthane avec du bioxyde de carbone 825

M. I. VASS, C. CONŢESCU

La réduction et la formation de l'alliage dans les catalyseurs Ni-Cu 828

ST. ZUCA, M. KERTÉSZ, R. BORCAN, D. POPESCU, M. BUŞILĂ

Les propriétés physico-chimiques des électrolytes utilisés dans l'électrolyse du chlorure d'aluminium 832

S. LICĂ

Le comportement électrochimique de l'argent dans une solution de KOH 837

L. BADEA

L'optimisation de la structure d'un schéma complexe par programmation non-linéaire 841

O. IORDACHE, C. MIRCIOIU

La simulation de la couche fluidifiée par des chaînes polystochastiques 844

I. CHEŢA, GH. SORESCU, C. STRĂTULĂ

Méthode rapide de calcul de l'absorption dans le système multicomposant 847

V. ELIU-CEAUŞESCU, L. KURUNCZI, R. VÎLCEANU

L'analyse de la variation appliquée à un réacteur continu tubulaire opéré en régime uniforme et pulsateur 851

V. BRÎNZOI, M. POPA

Les facteurs qui influencent la corrosion fissurante de certains aciers dans les alcools inférieurs 855

AL. TOFAN, M. MACOVEANU

Une méthode rapide pour le contrôle de la teneur en sels des eaux 859

E. SÂRGHIE, I. SÂRGHIE

La séparation par extraction des éléments du III-ème groupe. I. La séparation dans le système chlorure-prométazine 863

V. ARMEANU, S. HORNAR

L'influence de certains paramètres fondamentaux sur la sensibilité de la méthode dans les analyses par stripping anodique 867

H. W. LANGFELD, I. DAN

Contribution à l'analyse chromatographique des produits de sulfonation du β-naphtol 873

A. PAVEL

Le calcul mécanique de la tubulure rectiligne des serpentins de réaction des fours technologiques pétrochimiques 877

BRÈVES COMMUNICATIONS

A. CARACULACU, A, BARBĂLATĂ, G. E. GRIGORIU

Une méthode spectroscopique en IR pour déterminer les impuretés avec des groupements nitriques des diisocyanates aromatiques 887

GH. BALICA, C. TUDOR, V. PETRESCU

L'identification de la guanétidine par chromatographie en couche mince 888

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, Calea Plevnei, nr. 139, Bucureşti, C.P. 2010, România

LA COUVERTURE: Le Combinat d'engrais chimiques Tg-Mureş. Vuepartielle

TEMATICA REVISTEI DE CHIMIE

Servind ştiinţa şi tehnica, Revista de Chimie are drept scop să sprijine, prin materialele pe care le publică şi prin problemele pe care le discută, realizarea în cele mai bune condiţii a sarcinilor trasate industriei chimice prin hotărîrile de partid şi de stat.

Tematica revistei este profilată să cuprindă problemele care interesează cercetarea, proiectarea, producţia, controlul fabricaţiei, calitatea producţiei, protecţia muncii, informarea şi perfecţionarea cadrelor.

I. PROBLEME DE CERCETARE

Articole care se referă la cunoaşterea şi dezvoltarea bazei teoretice a proceselor şi a operaţiilor de bază, care privesc tehnologiile curente din industria noastră chimică, ca, de exemplu: teoria proceselor catalitice, bazele teoretice ale principalelor procese fundamentale de prelucrare a hidrocarburilor, a gazelor industriale şi a materiilor prime indigene; teoria proceselor fotochimice şi electrochimice care sînt aplicate în industria chimică; teoria operaţiilor de prelucrare a mineralelor sau de îmbunătăţire a calităţii produselor; mecanisme ale unor procese referitoare la sinteza organică de bază sau la sinteza fină; cercetări de analiză spectrală şi cromatografice; operaţii unitare şi procese de transfer; cinetica industrială.

Articole care se referă la cercetări şi încercări de utilaje noi, cu obţinerea de parametri superiori, sisteme de automatizare etc.

II. PROBLEME DE TEHNOLOGIE CHIMICĂ

Revista publică, îndeosebi, articole de cercetare şi de sinteză din literatura actuală, care se referă la probleme, ca:

a. Valorificarea superioară a materiilor prime naturale şi industriale.

b. Tehnologii noi sau perfecţionate privind instalaţii chimice industriale.

c. Condiţionarea apelor potabile, industriale şi reziduale.

d. Poluarea atmosferei.

e. Probleme de coroziune.

III. PROBLEME DE INGINERIE CHIMICĂ

a. Probleme de proiectare tehnologică de aparatură chimică de mare productivitate, automatizare ingineria sistemelor.

b. Modelarea matematică în industria chimică.

c. Probleme tehnico-economice privind instalaţiile chimice.

d. Probleme legate de exportul de patente ori licenţe, precum şi de instalaţii industriale.

IV. PROBLEME DE UTILAJ CHIMIC

a. Calculul şi construcţia utilajului chimic.

b. Fabricarea, montarea, repararea şi întreţinerea utilajului chimic.

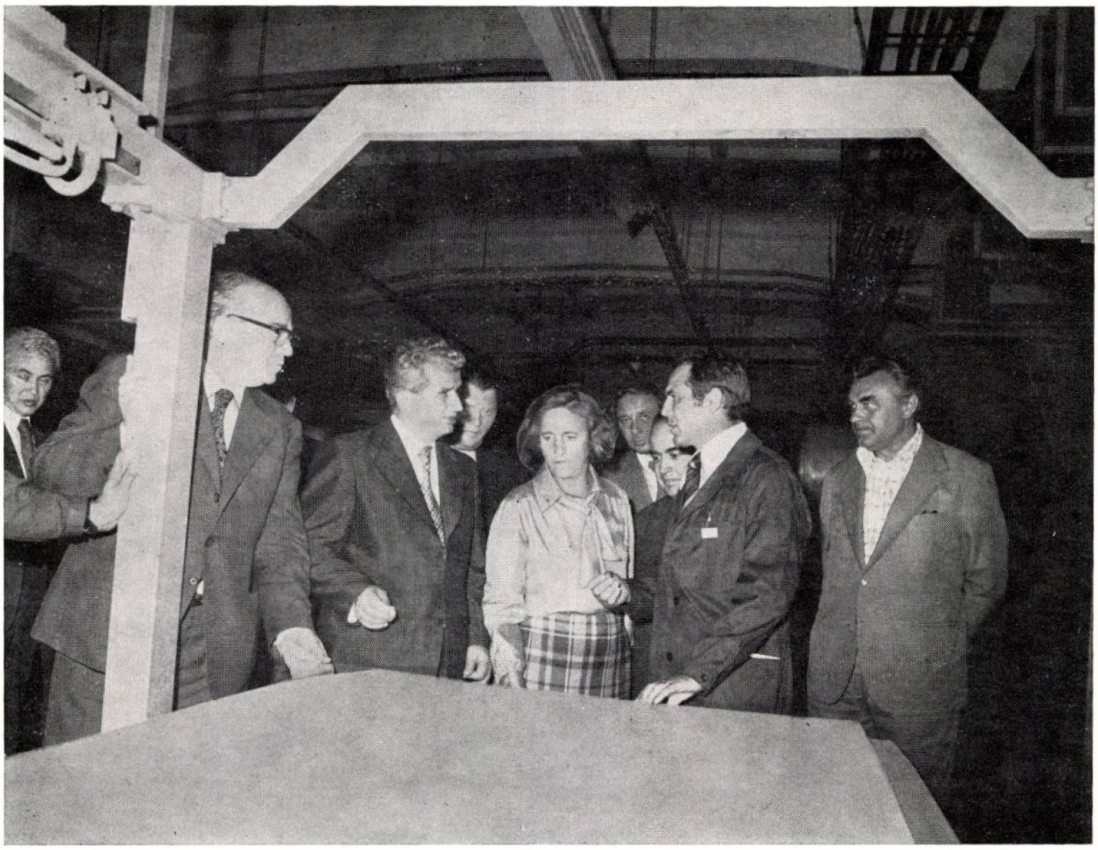
V. PROBLEME REFFRITOARE LA ORGANIZAREA ŞTIINŢIFICĂ A PRODUCŢIEI

VI. CALITATEA PRODUSELOR ŞI LĂRGIREA SORTIMENTELOR

VII. PROBLEME DE PROTECŢIA MUNCII ŞI TEHNICA SECURITĂŢII

VIII. PROBLEME DE PERFECŢIONARE ŞI SPECIALIZARE A CADRELOR TEHNICE

Articolele, studiile, notele care se vor prezenta spre publicare Revistei de Chimie trebuie să conţină elemente de tehnică nouă, să privească aspectele economice din toate punctele de vedere, să constituie un factor de progres şi de dezvoltare a ştiinţei şi tehnicii chimice din Republica Socialistă România.



Vizita de lucru a tovarășului Nicolae Ceaușescu la Întreprinderea de prelucrarea maselor plastice—Focșani

Tovarășul Nicolae Ceaușescu, secretar general al Partidului Comunist Român, președintele Republicii Socialiste România, împreună cu tovarășa Elena Ceaușescu, au făcut în ziua de 6 septembrie a.c. o vizită de lucru în județul Vrancea.

Secretarul general al partidului a fost însoțit de tovarășii Iosif Banc, Constantin Dăscălescu, Virgil Trofin, Ilie Verdeț.

Sosind în județul Vrancea, tovarășul Nicolae Ceaușescu, a examinat, împreună cu reprezentanții organelor locale de partid și de stat, cu miniștri, alte cadre de conducere, cu specialiști și colective de oameni ai muncii, aspecte esențiale ale dezvoltării județului în acest cincinal, pentru înfăptuirea obiectivului trasat de partid ca, pînă la sfîrșitul cincinalului, Vrancea să ajungă la o producție industrială în valoare de cel puțin 10 miliarde lei.

Vizita de lucru în municipiul Focșani a început pe platforma industrială din sudul orașului, acolo unde au luat ființă și unde vor mai fi construite importante unități ale industriei noastre constructoare de mașini, metalurgice, chimice și de prelucrare a lemnului.

După Combinatul de prelucrare a lemnului, Întreprinderea de dispozitive, ștanțe, matrițe și scule așchietoare, următorul obiectiv vizitat a fost Întreprinderea de prelucrarea maselor plastice, unitate intrată în funcțiune în 1977 și care realizează nume-

roase sortimente de plăci, tuburi, folii, țevi și profile, utilizate în industrie, agricultură, construcții și în gospodării.

Dialogul purtat de secretarul general al partidului cu ministrul industriei chimice, Mihail Florescu, cu reprezentanți ai întreprinderii s-a axat pe măsurile ce trebuie întreprinse pentru ca unitatea să funcționeze la parametrii proiectați. În cadrul discuției s-a pus, totodată, accentul pe utilizarea rațională a mașinilor și instalațiilor de mare tehnicitate, pe sporirea și diversificarea producției.

Parcurgînd secțiile de fabricație, tovarășul Nicolae Ceaușescu a făcut observația că spațiile nu sînt folosite corespunzător fapt care impune valorificarea a cel puțin o treime din suprafețele construite și neutilizate în mod productiv, în viitorii ani întreprinderea putînd obține astfel, fără cheltuieli mari de investiții, sporuri importante de producție.

În încheierea vizitei pe platforma industrială, tovarășul Nicolae Ceaușescu a felicitat colectivele de oameni ai muncii pentru rezultatele obținute și le-a urat noi succese în activitatea pe care o desfășoară.

Tovarășul Nicolae Ceaușescu, tovarășa Elena Ceaușescu, ceilalți tovarăși din conducerea partidului și statului s-au îndreptat apoi spre Piața Unirii — centrul municipiului — care evocă pagini de glorioasă istorie din viața poporului român, din lupta sa pentru libertate, independență și unitate națională.

Pe traseul străbătut, zeci de mii de fii ai Vrancei au făcut secretarului general al partidului o impresionantă manifestare de dragoste și profundă prețuire.

Momentul culminant al vizitei l-a constituit marea adunare populară, desfășurată în piața centrală a municipiului, împodobită sărbătorește, unde s-au adunat zeci de mii de oameni ai muncii din oraș și din alte localități ale județului. Mulțimea a întîmpinat cu însuflețire pe tovarășul Nicolae Ceaușescu, pe tovarășa Elena Ceaușescu, pe ceilalți tovarăși din conducerea partidului și statului.

În cuvîntarea rostită cu acest prilej, referindu-se la unitățile vizitate secretarul general al partidului a spus:

„Am vizitat trei întreprinderi industriale din municipiul Focșani: o întreprindere mai veche de prelucrare a lemnului care s-a dezvoltat mult și a obținut rezultate bune în realizarea sarcinilor de plan, mai cu seamă în ce privește producția de mobilă, precum și două întreprinderi mai noi, pe care le vizitez prima oară — una de construcții de mașini și alta de mase plastice — întreprinderi moderne ce constituie, se poate spune, o mîndrie a acestui oraș unde s-a înfăptuit Unirea."

Cuvîntarea secretarului general al partidului a fost urmărită cu viu interes, cu deplină aprobare și satisfacție, ea fiind subliniată, în repetate rînduri, de îndelungi aplauze, urale și ovații.

La încheierea cuvîntării a domnit din nou o atmosferă vibrantă, dominată de un sentiment fierbinte — de dragoste și încredere nețărmurită în partid și secretarul său general.

SERGIU D. RAȘEEV
SAYED EL KHARASHI

Studiul hidrocracării benzinei (fracțiunea 90—160°C)

III. Cinetică

D.C. 665.654.2

On the basis of experiments which were carried out using an integral reactor in conditions in which both external and internal diffusion effects were eliminated the kinetics of naphta's hydrocracking process was analysed. It has been proved that the kinetic equations which considered the process as pseudo-homogeneous can not be applied. Accepting the Langmuir adsorption, there has been deduced a rate equation (9) whose checking by means of the finite difference method led to satisfactory results. The analysis of the results allowed to conclude that the adsorption of reaction's products prevailed in the process. The equation deduced has a general equation for hydrocracking of naphta.

Majoritatea cercetărilor efectuate [1—22] se referă, în general, la studiul hidrocracării unor hidrocarburi pure pe catalizatori bifuncționali, sub presiune de hidrogen. Mecanismul reacțiilor de hidrocracare a fracțiunilor de țiței [1] s-a dovedit a fi o interacțiune strînsă între cele două funcții ale catalizatorului, cea acidă și cea hidrogenantă, cea mai simplă formă de prezentare a mecanismului constînd în formarea ionilor de carboniu, izomerizarea și ruperea legăturii C—C cu formarea de carboioni cu masă moleculară mică și care interacționează cu hidrocarburile prezente. Produsele nesaturate formate prin descompunere sînt hidrogenate pe centrii metalici.

Din studiul bibliografic efectuat rezultă că publicațiile existente nu au reușit să lămurească complet problemele mecanismului și cineticii reacțiilor de hidrocracare și, în special, problemele privind etapele determinante de viteză.

Efectuarea unor studii experimentale privind mecanismul și cinetica hidrocracării benzinei devine cu atît mai necesară cu cît nu se dispune de un număr suficient de date pe benzină, ci numai pe hidrocarburi pure [23—24].

Aparatura și modul de lucru

Aparatura utilizată pentru cercetările cineticii a fost descrisă în lucrarea anterioară [28]. Experimentările s-au efectuat în condiții întrucîtva diferite de cele publicate [28, 30], astfel încît să se asigure eliminarea influenței etapelor difuzionale și obținerea unor date sigure din acest punct de vedere într-un domeniu suficient de larg de viteze volumare.

Diluarea catalizatorului cu material inert (cuarț, practic lipsit de porozitate), al cărui caracter inert a fost verificat în prealabil, a permis realizarea unor viteze volumare de pînă la 220 h^{-1}, limitate de debitul pompei de alimentare. Limita inferioară a vitezei de volum a fost determinată pe baza verificărilor experimentale ale influenței difuziunii externe, asigurîndu-se o viteză liniară suficient de mare pentru ca cinetica reală a reacțiilor să nu fie estompată de efectele difuzionale.

S-au ales pentru experimentare presiunea de 60 at, raportul molar H_2/benzină de 10/1 și temperaturile de 400 și 450°C.

Studiul influenței difuziunii externe

Pentru determinarea condițiilor în care difuziunea externă nu influențează viteza globală a procesului a fost utilizată tehnica determinării conversiei la viteze liniare diferite prin stratul de catalizator și la aceleași viteze volumare. S-a procedat în acest scop atît la modificarea înălțimii stratului de catalizator din reactor, cît și la diluarea cu material inert.

Rezultatele prezentate în figura 1 au dovedit că pentru particule de catalizator cu diametrul mediu de 1,55 mm și cantitățile de catalizator folosite în experimentare, difuziunea externă nu influențează procesul la viteze volumare WHSV > 4, ceea ce corespunde la $Re \geqslant 6$. Aceste concluzii concordă cu rezultatele obținute în studiul cineticii hidroizomerizării xilenilor [25], proces analog în ceea ce privește temperatura și viscozitatea amestecului de reacție.

Deoarece, așa cum se va vedea în continuare, în experimentări s-a folosit un catalizator cu o granulație de 0,4 mm, pentru menținerea aceluiași domeniu de valori Re au fost utilizate în prelucrările cinetice numai rezultate obținute în experimentări în care WHSV > 16.

Studiul influenței difuziunii interne

Influența difuziunii interne a fost cercetată folosindu-se granulațiile de catalizator de 0,4, 0,9, 1,55, 1,9 și 3,9 mm, efectuînd experimentările la 400°C, 60 atm, raport molar 10/1 și viteze volumare încadrate

*** Nota II a apărut în Rev. Chim., 29, nr. 8, 1978, p. 615.

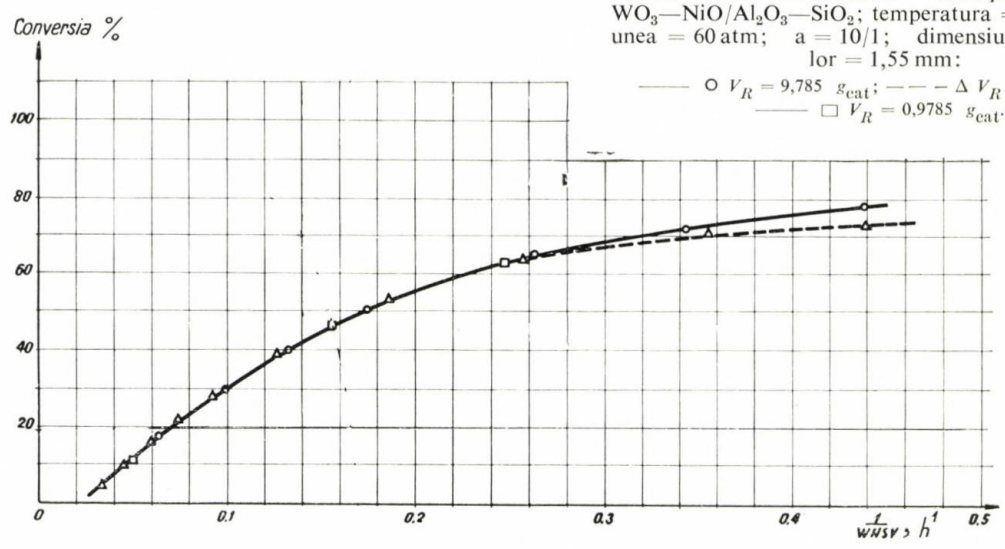


Fig. 1. Influența difuziunii externe în hidrocracarea benzinei în următoarele condiții: catalizator WO_3—NiO/Al_2O_3—SiO_2; temperatura = 400°C; presiunea = 60 atm; a = 10/1; dimensiunea particulelor = 1,55 mm:
——— o V_R = 9,785 g_{cat}; — — — Δ V_R = 6,650 g_{cat}; ——— □ V_R = 0,9785 g_{cat}.

în condițiile eliminării efectelor difuziunii externe, determinate anterior.

Calculul s-a efectuat folosind metoda Thiele modificată [22, 26].

Rezultatele sînt prezentate în tabelul 1, din care se deduce faptul că granulația de 0,4 mm asigură lipsa completă a influenței difuziunii interne, aceasta începînd să se manifeste relativ slab (factor de eficacitate 0,90) de la granulația catalizatorului de 0,9 mm.

Tabelul 1

CONDIȚII DE LUCRU ȘI REZULTATE OBȚINUTE PENTRU EVIDENȚIEREA EFECTULUI DIFUZIUNII INTERNE

Dimensiunea particulelor de catalizator, mm	*WHSV*, h^{-1}	Conversia în C_1—C_5, % g față de materia primă	Factorul de eficacitate
3,90	13,88		0,68
1,90	14,92		0,73
1,55	15,38	20	0,74
0,90	19,23		0,94
0,40	20,41		1,00
3,90	11,56		0,68
1,90	12,90		0,76
1,55	13,45	30	0,77
0,90	15,04		0,90
0,40	16,00		1,02
0,90	12,27	40	0,93
0,40	13,70		1,00
0,90	10,20	45	0,92
0,40	12,50		1,09

Este interesant de menționat că atît în cazul difuziunii interne, cît și a celei externe, s-a constatat că în condițiile în care conversia globală nu este influențată, există totuși unele influențe asupra distribuției produselor rezultate din hidrocracare [27].

Exprimarea conversiei și stabilirea ecuației stoichiometrice globale

Avînd în vedere analiza cromatografică a materiei prime [28] și finalul distilației (160°C), rezultă că ea este compusă din hidrocarburi C_6—C_{10}, conținutul de pentani fiind, conform analizei cromatografice, de numai 0,6%. În această situație s-a considerat drept conversie cantitatea de materie primă transformată în hidrocarburi C_1—C_5, din care, în toate cazurile, s-a scăzut cantitatea de C_5 existentă în materia primă.

Rezultatele experimentale care au servit la prelucrările cinetice sînt centralizate în tabelul 2. După cum rezultă din aceste date, în condițiile de experimentare folosite (timp de contact relativ scurt), practic nu au avut loc reacții de hidrogenare a ciclurilor aromatice sau de hidrogenoliză a ciclului naftenic, reacțiile preponderente fiind cele de hidrocracare a parafinelor.

Faptul că hidrocarburile aromatice și naftenice practic nu suferă transformări a sugerat și exprimarea conversiei prin raportarea cantității C_1—C_5 formate la hidrocarburile parafinice din materia primă, și nu la totalitatea acesteia (tabelul 2).

Materia primă avînd masa moleculară 117, iar hidrocarburile C_1—C_5 formate în diversele experiențe de hidrocracare, o masă moleculară medie de 42, rezultă că dintr-o moleculă de materie primă s-au format în medie 2,8 molecule de produs, ceea ce sugerează scrierea ecuației stoichiometrice globale sub forma:

$$M + 1{,}8\ H_2 \rightarrow 2{,}8\ G \qquad (1)$$

sau, cu o aproximație acceptabilă:

$$M + 2\ H_2 \rightarrow 3\ G \qquad (2)$$

Tabelul 2

COMPOZIȚIA PRODUSULUI DE REACȚIE, PE CLASE DE HIDROCARBURI, DETERMINATE PRIN ANALIZA PONA + SITE MOLECULARE ȘI CONVERSIILE, ÎN FUNCȚIE DE V_R/n_{0M} ȘI DE TEMPERATURĂ

V_R/n_{0M}	Conversia în C_1—C_5, % g față de materia primă	Masa molară, g/mol	% greutate				Conversia în C_3—C_5, % g față de parafinele din materia primă
			i-parafine	*n*-parafine	naftene	aromatice	
Temperatura de 400°C							
6,456	21,02	44,7	38,39	33,61	17,70	10,60	31,37
5,132	20,20	45,1	36,62	34,78	17,80	10,80	30,15
4,662	19,40	44,5	36,69	34,31	18,10	10,90	28,96
3,716	17,36	43,2	33,25	37,45	18,30	11,00	25,91
2,230	14,00	40,6	31,22	38,98	18,50	11,30	20,90
1,486	11,60	41,9	29,28	40,22	18,80	11,70	17,31
0,751	7,37	39,3	27,10	41,10	19,30	12,50	11,00
0,716	6,76	38,9	26,38	41,62	19,50	12,50	10,09
0,654	5,60	38,9	25,72	41,88	19,70	12,70	8,39
Temperatura de 450°C							
6,456	28,00	42,9	38,30	35,30	16,20	10,20	41,79
5,132	27,10	42,7	37,38	35,32	16,80	10,50	40,45
4,664	26,22	42,4	35,21	36,99	17,00	10,80	39,13
3,716	24,42	42,7	34,30	37,50	17,40	10,80	36,13
2,230	17,92	41,6	32,50	38,80	17,70	11,00	26,75
1,486	14,75	42,9	29,26	39,50	17,90	11,20	22,01
0,751	9,56	40,3	28,17	41,90	18,20	11,70	14,27
0,654	8,40	41,2	27,00	42,60	18,50	11,90	12,54

Prelucrarea datelor experimentale folosind ecuații cinetice globale

Deși se acceptă în general următoarea succesiune a etapelor chimice în hidrocracare: dehidrogenarea pe centrii metalici, cracarea pe centrii acizi și hidrogenarea produselor de reacție pe centrii metalici, cinetica procesului în majoritatea cercetărilor este tratată global, fără a ține seamă de viteza fiecăreia dintre cele trei etape.

În multe cercetări [1—12, 29] se acceptă o cinetică pseudoomogenă de ordinul I.

O tratare rezultată din acceptarea adsorbției Langmuir este dată de V o o r h i e s [13] pentru *n*-hexan. Neglijînd toți termenii de adsorbție, cu excepția celui corespunzător hidrogenului Voorhies obține relațiile:

$$-\ln (1 - x) = k\tau \tag{3}$$

$$k = \frac{k_S K_{C_6H_{14}}}{(1 + K_H p_H)^2} \tag{4}$$

în care exponentul 2, verificat experimental, de la numitorul relației (4) este interpretat în sensul unui mecanism de adsorbție a hidrocarburii pe două centre.

Faptul că, pentru presiunea parțială a hidrogenului constantă, ecuațiile (3) și (4) conduc la o cinetică pseudoomogenă de ordinul I, precum și rezultatele altor cercetări ne-au îndreptățit să verificăm posibilitatea folosirii unor ecuații pseudoomogene de un ordin oarecare m pentru hidrocracarea benzinei.

În forma diferențială ecuația se poate scrie astfel:

$$r = \frac{dx}{d(V_R/n_{0M})} = k(1 - x)^m, \tag{5}$$

care, folosind diferențele finite (corespunzătoare experiențelor din tabelul 2, centralizate în tabelul 3), devine:

$$r = \frac{\Delta x}{\Delta(V_R/n_{0M})} = k(1 - \bar{x})^m, \tag{6}$$

sau, după logaritmare:

$$\log \frac{\Delta x}{\Delta(V_R/n_{0M})} = \log k + m \log(1 - \bar{x}). \tag{7}$$

Prelucrînd prin regresie liniară datele experimentale din tabelul 3, se obțin următoarele valori pentru ordinul de reacție m:

Temperatura, °C	Conversia exprimată față de materia primă	Conversia exprimată față de parafine
400	$m = 16,50$	$m = 10,74$
450	$m = 8,84$	$m = 6,51$

Cum asemenea valori sînt lipsite de sens fizic, rezultă că hidrocracarea benzinei nu poate fi tratată ca un proces pseudoomogen, iar tratarea dată de V o o r h i e s pentru *n*-hexan nu se verifică pentru benzină.

Tabelul 3

VALORI ALE DIFERENȚELOR DE CONVERSIE ȘI ALE CONVERSIILOR MEDII ÎN FUNCȚIE DE $\Delta(V_R/n_{0M})$, PENTRU DOUĂ VALORI DE TEMPERATURĂ

$\Delta(V_R/n_{0M})$	Conversia față de materia primă		Conversia față de parafinele din materia primă	
	Δx	$\bar{x}$	Δx	$\bar{x}$
Temperatura de 400°C				
1,324	0,0082	0,2061	0,0122	0,3076
0,468	0,0080	0,1980	0,0119	0,2777
0,948	0,0204	0,1838	0,0305	0,2744
1,486	0,0336	0,1568	0,0501	0,2341
0,744	0,0240	0,1280	0,0359	0,1911
0,735	0,0423	0,0949	0,0631	0,1416
0,035	0,0061	0,0707	0,0091	0,1055
0,062	0,0116	0,0618	0,0170	0,0924
Temperatura de 450°C				
1,324	0,0090	0,2755	0,0134	0,4112
0,468	0,0088	0,2666	0,0132	0,3979
0,948	0,0180	0,2532	0,0268	0,3779
4,486	0,0650	0,2117	0,0970	0,3160
0,744	0,0317	0,1633	0,0474	0,2438
0,735	0,0519	0,1215	0,0774	0,1844
0,097	0,0116	0,0898	0,0273	0,1341

* În acest tabel conversiile sînt raportate la unitatea de greutate, nu procentual.

Scriind ecuațiile stoichiometrice (1) sau (2) sub forma generală:

$$M + (\nu - 1)\,H_2 \rightarrow \nu G \tag{8}$$

și acceptînd adsorbția Langmuir, ecuația vitezei de reacție va avea forma:

$$r = \frac{k_S K_M K_H^{(\nu-1)} p_M p_H^{(\nu-1)}}{(1 + K_M p_M + K_H p_H + K_G p_G)^\nu} \tag{9}$$

exponentul de la numitor rezultînd din necesitatea de a asigura numărul de centre necesare adsorbției produselor de reacție.

Avînd în vedere că din reacție rezultă diferite hidrocarburi ușoare, ultimul termen de la numitor ar trebui să fie scris sub forma:

$$\Sigma K_{G_i} p_{G_i} \tag{10}$$

Acceptînd că toate hidrocarburile rezultate din reacție au practic aceiași coeficienți de adsorbție, se poate scrie:

$$\Sigma K_{G_i} p_{G_i} = K_G \Sigma p_{G_i} = K_G p_G \tag{11}$$

Forma folosită la scrierea ecuației (9) corespunde, deci, acestei simplificări.

Cum în experiențele efectuate în vederea obținerii datelor pentru prelucrări cinetice s-a lucrat la o presiune în sistem și la un raport molar hidrogen/ alimentare constante, cercetările efectuate nu au permis verificarea exponentului cu care intervine presiunea parțială a hidrogenului la numărătorul ecuației (9) și nici valoarea relativă a termenului $K_H p_H$ față de ceilalți termeni de adsorbție de la numitor și eventuala disociere a hidrogenului la adsorbție.

Exprimînd presiunile parțiale prin relațiile:

$$p_M = p\,\frac{1 + x}{1 + a},\quad p_G = p\,\frac{\nu x}{1 + a} \tag{12}$$

considerînd presiunea parțială a hidrogenului constantă și exprimînd r cu prima egalitate (6), ecuația (9) devine:

$$\frac{\Delta x}{\Delta(V_R/n_{0M})} = \frac{k(1 - \bar{x})}{[1 + K_A(1 - \bar{x}) + K_B\bar{x}]^\nu} \tag{13}$$

constantele k, K_A și K_B avînd semnificațiile:

$$k = \frac{k_S K_M K_H^{(\nu-1)} p_H^{(\nu-1)}}{1 + K_H p_H} \cdot \frac{p}{1 + a} \tag{14}$$

$$K_A = \frac{K_M}{1 + K_H p_H} \cdot \frac{p}{1 + a} \tag{15}$$

$$K_B = \frac{K_G}{1 + K_H p_H} \cdot \frac{p}{1 + a} \tag{16}$$

Linearizînd ecuația (13) sub forma:

$$\left[\frac{1 - \bar{x}}{\Delta x/\Delta(V_R/n_{0M})}\right]^{1/\nu} = \frac{1 + K_B}{k^{1/p}} + \frac{K_A - K_B}{k^{1/\nu}}(1 - \bar{x}), \tag{17}$$

folosind pentru ν valoarea 2,8 stabilită anterior și prelucrînd prin regresie datele experimentale din tabelul 3 se obține:

	$(1 + K_B)/k^{1/\nu}$	$(K_A - K_B)/k^{1/\nu}$
Conversia exprimată față de benzină:		
400°C	20,37	−19,88
450°C	13,32	−12,51
Conversia exprimată față de parafine:		
400°C	11,94	−11,50
450°C	7,58	−6,98

Rezultă pentru k și K_B valori pozitive, care cresc cu temperatura pentru k și scad pentru K_B, ceea ce corespunde pe deplin semnificației acestor constante. De asemenea, rezultă:

$$K_A \ll K_B, \tag{18}$$

ceea ce sugerează simplificarea relației (13) prin aducerea ei la forma:

$$\frac{\Delta x}{\Delta(V_R/n_{0M})} = \frac{k(1 - \bar{x})}{(1 + K_B\bar{x})^\nu} \tag{19}$$

în cazul nostru exponentul avînd valoarea 2,8.

Presupunînd, ceea ce este puțin probabil, că atît produsele rezultate din reacție, cît și hidrogenul nu se adsorb, relația (9) devine:

$$r = \frac{k_S K_M p_M p_H^{(\nu-1)}}{1 + K_M p_M} \tag{20}$$

Linearizarea și prelucrarea în mod analog prin regresie a acestei ecuații duce la valori negative ale ambelor constante, ceea ce impune respingerea ei

Concluzii

1. Ecuaţiile cinetice pentru procese omogene nu pot fi folosite pentru exprimarea vitezei procesului de hidrocracare a benzinei, oricare ar fi ordinul de reacţie acceptat.

2. În factorul de adsorbţie un rol predominant îl are adsorbţia produselor de reacţie (adsorbţia hidrogenului nu a fost cercetată), adsorbţia materiei prime putînd fi neglijată la numitorul ecuaţiilor de viteză tip Langmuir.

3. Pentru presiunea parţială constantă a hidrogenului se poate utiliza ecuaţia cinetică:

$$\frac{dx}{d(V_R/n_{0M})} = \frac{k(1-x)}{(1+K_B x)^{\nu}}$$

în care ν este coeficientul stoichiometric din ecuaţia hidrocracării:

$$M + (\nu - 1) H_2 \rightarrow \nu G$$

Pentru hidrocracarea fracţiunilor petroliere coeficientul stoichiometric ν poate fi calculat ca raport între masa moleculară a materiei prime şi masa moleculară medie a hidrocarburilor rezultate din reacţie.

Notaţii

a — raportul molar hidrogen/benzină;
G — hidrocarburile C_1-C_5 rezultate din reacţie;
H — hidrogenul;
K_i — constanta de echilibru de adsorbţie a substanţei i;
k — constanta globală de viteză;
k_S — constanta de viteză a reacţiei pe suprafaţă;
M — materia primă;
m — ordin de reacţie;
n_{0M} — debit de benzină, moli/h;
p — presiunea totală, bari;
p_i — presiunea parţială a substanţei i;
R_e — numărul Reynolds;
r — viteza de reacţie, moli benzină hidrocracată/g_{cat}. h;
V_R — dimensiunile zonei de reacţie, g_{cat};
$WHSV$ — viteza volumară, g_M/g_{cat}. h;
x — conversia, % g;
ν — coeficientul stoichiometric;
τ — timpul de reacţie, s.

Bibliografie

1. COONRADT, H. L. şi GARWOOD, W. E., I.E.C. Proc. Des. Develop., 3, nr. 1, 1964, p. 38—45.
2. FLINN, R. A. ş.a., Ind. Eng. Chem., 52, nr. 2, 1960, p. 53—56.
3. EGAN, C. J. ş.a., The 5th World Petrol. Congr., Sec. III, New York, 1959.
4. HAENNSEL, V. ş.a., The 6th World Petrol. Congr., Sec. III.
5. SULLIVAN, R. F. ş.a., J. Catal., 3, nr. 2, 1964, p. 183.
6. LANGLOIS, G. E. şi SULLIVAN, R. F., Adv. Chem. Res., nr. 97, 1970, p. 38.
7. LANGLOIS, G. E. şi SULLIVAN, R. F., Am. Chem. Soc. Div. Petrol. Chem. Prepr., 14, nr. 4, 1969, p. 8.
8. MASOLOGITES. L. P şi BECKBERGER' L. R., Oil Gas J., 71, nr. 47, 1973, o. 29.
9. SHULZ, H. F. şi WEITKAMP, J. H. I.E.C. Proc. Res. Develop., 11, nr. 1, 1972, p. 46.
10. WEITKAMP, J. H. şi SHULZ, H. F., J. Catal., 29, nr. 2, 1973, p. 361.
11. ADRIGDE, L. P. şi McLAUGHLIN, S. R., J. Catal. 30, nr. 3, 1973, p. 409.
12. KRANE, H. G., The 5th World Petrol. Congr., Sec. III, New York, 1959.
13. VOORHIES, A. şi HATCHER, W. J., I.E.C. Prod. Res. Develop., 8, nr. 4, 1969, p. 361—366.
14. HERNANDEZ, J. O., Teză de doctorat, I.P.G.G. Bucureşti, 1972.
15. BEECHER, R. ş.a., I.E.C. Prod. Res. Develop., 7, nr. 3, 1968, p. 203.
16. BEELEN, J. M. şi PONEC, V., J. Catal., 28, nr. 3, 1973, p. 376.
17. GAULT, F. G. şi GERMAIN, J. E., Actes Deux Congr. Internat. Catalyse, Paris, 2, 1961, p. 2461.
18. POLLITZER, E. L., Brevet S.U.A. nr. 3306944/1977.
19. WEISS, A. H., I.E.C. Proc. Res. Develop. 3, nr. 1, 1964. p. 73.
20. CHODHARY, N. şi SARAF, D. N., I.E.C. Proc. Res. Develop, 14, nr. 2, 1975, p. 74.
21. STANGELAND, B. E., I.E.C. Proc. Res. Develop., 13, nr. 1, 1974, p. 71—75.
22. RAŞEEV, S. ş.a., Hidrofinare, hidrocracare, Ed. tehnică, Bucureşti, 1967, p. 218.
23. OROCICO, D. I., Gidrogenaţionîi proţessî v neftepererabotka, Izd. Himia, Moscova, 1971.
24. MĂNESCU, P., Teză de doctorat, I.P.G. Ploieşti, 1976.
25. RAŞEEV, S. şi OLTEANU, B., Rev. Chim. (Bucureşti), 28, nr. 6, 1977, p. 521.
26. HOUGEN, O. A. ş.a., Chemical Process Principles, vol. 3, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1957.
27. EL KHARASHI, S. A., Teză de doctorat, I.P.G. Ploieşti, 1978.
28. RAŞEEV, S. şi EL KHARASHI, S. A., Rev. Chim. (Bucureşti), 29, nr. 6, 1978, p. 501
29. ELLIOT, P. D., Symposium of new Chemistry of Hydrogen Processing of Petroleum, Am. Chem. Soc., Chicago, Meeting, Sept 1967, p. 116.
30. RAŞEEV, S. şi EL KHARASHI, S. A., Rev. Chim. (Bucureşti), 29, nr. 7, 1978, p. 615

* * *

brevet

PROCEDEU DE SEPARARE A ETILENGLICOLULUI DINTR-UN AMESTEC DE ETILENGLICOL ŞI CARBONAT DE ETILENĂ

Brevet R.S.R. nr. 62598

Invenţia se referă la un procedeu de separare a etilenglicolului dintr-un amestec de etilenglicol şi carbonat de etilenă cu un conţinut de 30 — 70% etilenglicol rezultat la fabricarea fibrelor poliacrilonitrilice.

Procedeul, constă în: amestecul conţinînd 30 — 70% etilenglicol este supus distilării peliculare la o presiune reziduală cuprinsă între 5—20 mm Hg, şi temperatura de vîrf de 80—100°C, rezultînd o fracţiune de vîrf cu un conţinut de etilenglicol de circa 86% şi o fracţiune de fund cu un conţinut de 7,6 — 8,3% etilenglicol.

Acest procedeu prezintă avantajul că permite separarea etilenglicolului de carbonatul de etilenă într-un grad avansat, fără utilizarea unor solvenţi, reducînd costurile de fabricaţie.

Dosar nr. 72 330
Data înregistrării: 26.09.1972
Data publicării: 30.01.1978
Int. Cl²: C 07 C 29/02
Titular:
Combinatul de fibre sintetice, Săvineşti
Piatra Neamţ

GHEORGHE DĂNILĂ

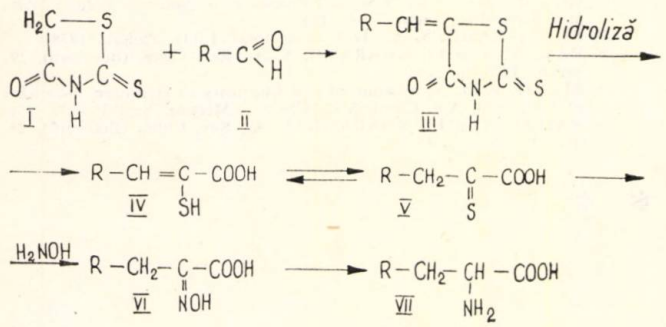
Utilizarea 2-tionotiazolid-4-onelor ca intermediari în sintezele organice

D.C. 547.789

The main uses of 2-thion-thiazolid-4-ones in the synthesis chemistry are presented on the basis of relevant literature data.

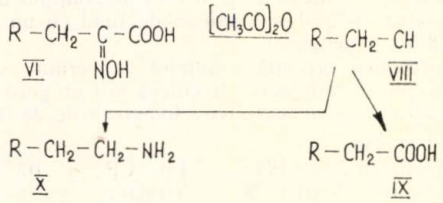
Proprietatea 2-tionotiazolid-4-onei, ca şi a produselor de condensare a acesteia cu derivaţii carbonilici de a hidroliza în mediu alcalin este utilizată în numeroase sinteze organice.

Astfel, în 1922, G r ä n a c h e r comunică utilizarea 2-tionotiazolid-4-onei în obţinerea de aminoacizi pe cale sintetică [1]. Metoda constă în hidroliza produselor de condensare (III) ale 2-tionotiazolid-4-onei (I) cu compuşii carbonilici (II) la acidul α-tionic corespunzător (care se află în cele două forme tautomere IV şi V), transformarea acestuia în oxima (VI) şi reducere la aminoacidul (VII):

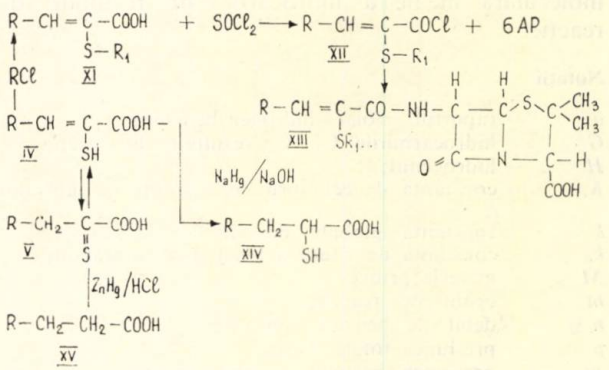


Accesibilitatea metodei, ca şi randamentele ridicate în produs final au permis obţinerea de numeroşi aminoacizi pe această cale [2—7].

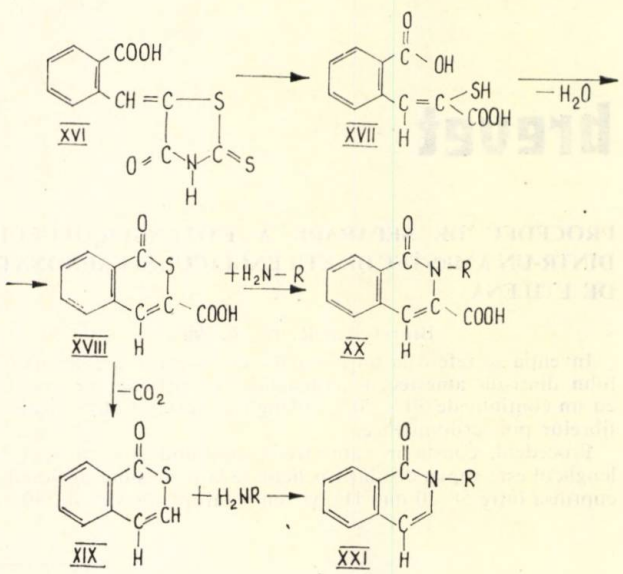
Acidul α-iminohidroxi-β-R-propionic (VI) poate fi folosit pentru prepararea nitrilului corespunzător (VIII) [8—12], prin a cărui hidroliză se pot obţine acizii carboxilici (IX) [9, 10, 13] sau, prin reducere, amine (X) [8, 14—16]:



Prin alchilarea acizilor (IV) s-au obţinut acizii S-alchilaţi corespunzători (IX) [17], iar prin condensarea clorurilor acestor acizi (XII) cu acidul 6-aminopenicilanic (A-6AP) au fost sintetizate penicilinele (XIII) active faţă de unii germeni rezistenţi la penicilina G [17—19]. Prin reducerea acizilor IV şi V se pot obţine acizii XIV şi XV [20]:



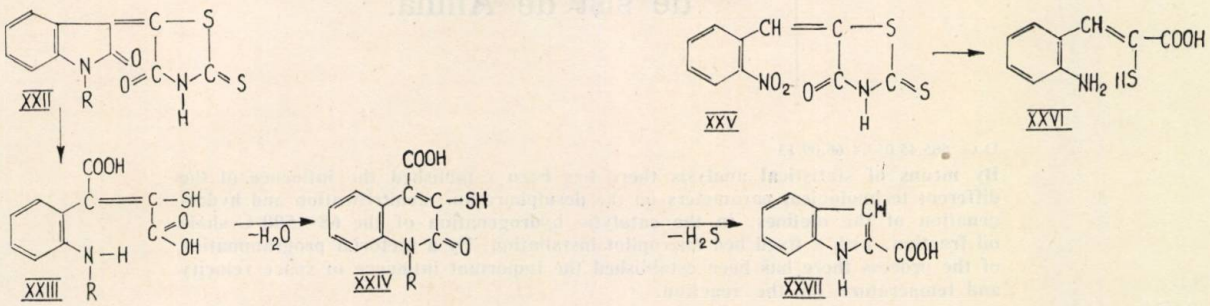
Unele produse de condensare a 2-tionotiazolid-4-onei sînt folosite pentru obţinerea de compuşi heterociclici. Astfel, prin hidroliza produsului de condensare a 2-tionotiazolid-4-onei cu aldehida ortocarboxibenzoică (XVI) se formează acidul (XVII), care prin ciclizare trece în acid 1,2-dihidro-1-ceto-2-tionaftalen-3-carboxilic (XVIII); prin decarboxilarea aces-



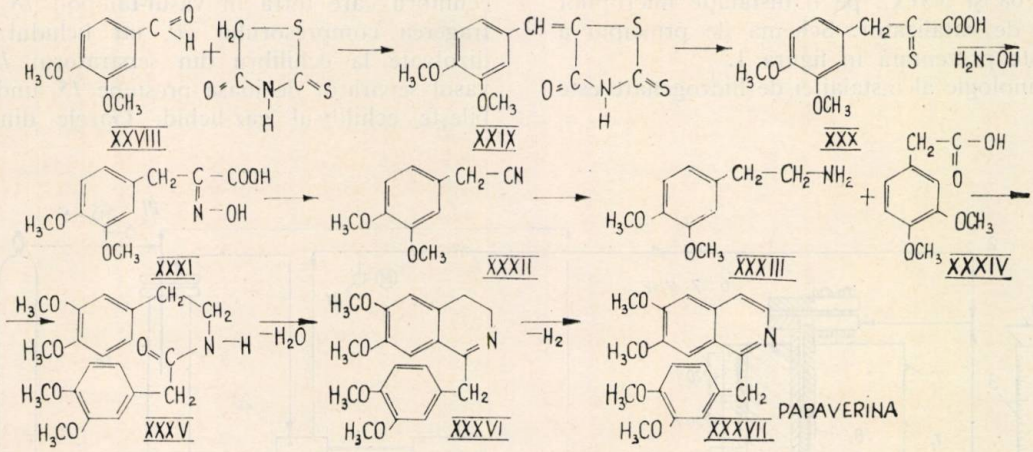
tuia se formează 1,2-dihidro-1-ceto-2-tionaftalen (XIX). Compuşii (XVIII) şi (XIX) reacţionează uşor cu aminele primare formînd acizii 1,2-dihidro-1-cetoizochinolin-3-carboxilici (XX), respectiv 1,2-dihidro-1-cetoizochinoline (XXI) [21]:

O metodă comodă de sinteză a derivaţilor acidului cetocinconinic (XXIV) o constituie hidroliza produselor de condensare a 2-tionotiazolid-4-onei cu isatina sau cu derivaţi ai acesteia (XXII) la acidul (XXIII), urmată de ciclizare la compusul (XXIV) prin eliminarea unei molecule de apă [22—24]:

Acidul indolil-2-carboxilic (XXVII) poate fi obţinut din 2-tion-5-(*o*-nitrobenziliden)-tiazolid-4-onă (XXV) prin hidroliză şi reducere concomitentă la compusul (XXVI), urmată apoi de ciclizare, prin eliminarea unei molecule de hidrogen sulfurat [25];



Unul dintre procedeele de preparare a 3,4-dimetoxifenilacetonitrilului (XXXII), componentă principală în obţinerea pe cale sintetică a papaverinei, foloseşte ca materie primă 2-tionotiazolid-4-ona (I). Prin condensarea acesteia cu 3,4-dimetoxibenzaldehida (XXVIII) se obţine cu un randament de 96% 2-tion-5-(3′,4′-dimetoxibenziliden)-tiazolid-4-ona (XXIX), care prin hidroliză alcalină trece în acid 3,4-dimetoxifenil-tionopiruvic (XXX). Tratînd acest acid cu hidroxilamină în prezenţa alcoolatului de sodiu se obţine acidul α-iminohidroxi-β-(3′,4′-dimetoxifenil)-piruvic (XXXI), din care rezultă cu un randament ridicat 3,4-dimetoxifenilacetonitrilul (XXXII). Prin reducerea compusului (XXXII) se obţine homoveratrilamina (XXXIII), care prin condensare cu acidul veratric (XXXIV), urmată de ciclizarea intermediarului (XXXV) şi dehidrogenarea compusului ciclizat (XXXV), se ajunge la papaverină (XXXVII) [26]:



Bibliografie

1. GRĂNACHER, C., Helv. Chim. Acta **5**, 1922, p. 610.
2. KUSTER, W., Z. physiol. chem. **172**, 1927, p. 126 (C.A. 1928, **22**, p. 588).
3. CROWE, F. G., NORD, F. F., J. Org. Chem. **15**, 1950, p. 81.
4. GANDRY, R., Mc IVOR, R., Can. J. Chem. **29**, 1951, p. 427.
5. EMERSON, H. O., BICKOFF M. E., J. Am. Chem. Soc. **80**, 1958, p 4381.
6. CHIAKI TSUCHIYA, Nippon Kagaku Zasshi **81**, 1960, p. 979. C.A. 1962, **56**, p. 10265.
7. BURTON, H. W., BUDDE, L. W., CHENG C.C., J. Med. Chem., **13**, 1970, p. 1009.
8. PERCY, L., STURGIS, M. B., J. Am. Chem. Soc. **57**, 1935, p. 1126.
9. FISHER, E. H., HIBBERF, H., J. Am. Chem. Soc. **69**, 1947, p. 1208.
10. KING, E. F., GRUNDON, F. M., J. Chem. Soc. 1950, p. 3547.
11. BROWN, C. F., BRADSHER, K. C., BOND M. S., GRANTHAM J. R., Ind. End. Chem. **46**, 1954, p. 1508.
12. GANITKEVICH, I., TURKEVICH, N. M., Z. Ob. Him. **29**, 1959, p. 515.
13. PLUCKER, J., AMSTUTZ, D. E., J. Am. Chem. Soc. **62**, 1940, p. 1512.
14. AVISON, D. W. A., MORRISON, L. A., J. Chem. Soc. 1950, p. 1469.
15. MAIMIND, I. V., Z. Obşcei Him. **20**, 1950, p. 1626.
16. GROVES, H. L., SWAN, A. G., J. Chem. Soc. 1952, p. 650.
17. TADAO, ISHII, TEIICHIRC, ITO, Meiji Shika Kenkyu Nempo, **8**, 1966, p. 13—19 C.A. 1967, 67, p. 53845.
18. TEIICHIRO, I., TADAO I. Brevet japonez 7900, 1967, C.A. 1968, **68**, p. 95547.
19. TEIICHIRO, I., TADAO I. Brevet australian 295506, 1969.
20. RAVAZZONI, C., ROMILDE, V., Ann. Chim. (Rome) **52**, 1962, p. 305.
21. DIJKSMAN, J. D., NEWBOLD, T. G., J. Chem. Soc. 1951, p. 1213.
22. GRĂNACHER C., MAHAL A., Helv. Chim. Acta **6**, 1923, p. 467.
23. GRĂNACHER, C., KOUNINIOTIS, C., Helv. Chim. Acta **11**, 1928, p. 1241.
24. JONES. V. R., HENZE. R. H., J. Am. Chem. Soc. **64**, 1942, p. 1669.
25. GRĂNACHER, C., MAHAL, A., GERO M., Helv. Chim. Acta **7**, 1924, p. 579.
26. LUKIYANOV. A. V., ONOPRIENKO, V. S., Him. farm. jurn. **5**, 1972, p. 14.

* * *

CONSTANTIN I. SAVU
RADU C. ŢUNESCU

Hidrogenarea uleiului de şist de Anina

Influenţa parametrilor tehnologici asupra hidrogenării fracţiunii 68—500°C a uleiului de şist de Anina.

D.C. 665.45.053.4:66.09.13

By means of statistical analysis there has been established the influence of the different technological parameters on the desulphuration, denitrification and hydrogenation of the olefines, in the catalytic hydrogenation of the 68—500°C shale oil fraction, with a fixed bed micropilot installation. By a factorial programmation of the process there has been established the important influence of space velocity and temperature on the reaction.

Uleiul de şist, din punctul de vedere al constituţiei şi al proprietăţilor fizico-chimice, se prezintă ca un produs obţinut prin descompunerea termică a reziduurilor petroliere [1]. Hidrogenarea uleiului de şist integral este o problemă grea şi dificilă, datorită existenţei hidrocarburilor nesaturate, a compuşilor grei cu sulf şi azot şi a prezenţei asfaltenelor. Primele încercări de hidrogenare s-au făcut în autoclavă pe uleiul de şist integral. Rezultatele nu au fost cele scontate, catalizatorul otrăvindu-se rapid, iar hidrogenarea neefectuîndu-se complet. În continuare hidrogenarea s-a efectuat pe fracţiunea uleiului de şist ce distilă între 68 şi 500°C, pe o instalaţie micropilot cu strat fix de catalizator. Schema de principiu a instalaţiei este prezentată în figura 1.

Fluxul tehnologic al instalaţiei de hidrogenare este următorul:

Uleiul de şist, tras din biureta *3* cu pompa *4* şi împins către reactor, întîlneşte hidrogenul de recirculare proaspăt şi intră în reactorul *6* pe la partea superioară, unde este preîncălzit. Amestecul de ulei de şist la temperatura stabilită, trece prin stratul de catalizator *8*. Produsele de reacţie ce ies din stratul de catalizator trec peste un număr de 10 inele *10* şi părăsesc reactorul prin partea de jos, intrînd în schimbătorul de căldură *13*, unde se răcesc la circa 20°C. Produsele de reacţie intră apoi în separatorul de înaltă presiune *14*, de unde, pe la partea superioară, se separă hidrogenul şi o parte din gaze la echilibru care intră în vasul-tampon *18* şi apoi în tragerea compresorului *20*, iar lichidul cu gazele dizolvate la echilibru din separatorul *14* trece în vasul separator de joasă presiune *15*, unde se restabileşte echilibrul gaz-lichid. Gazele din cea de-a

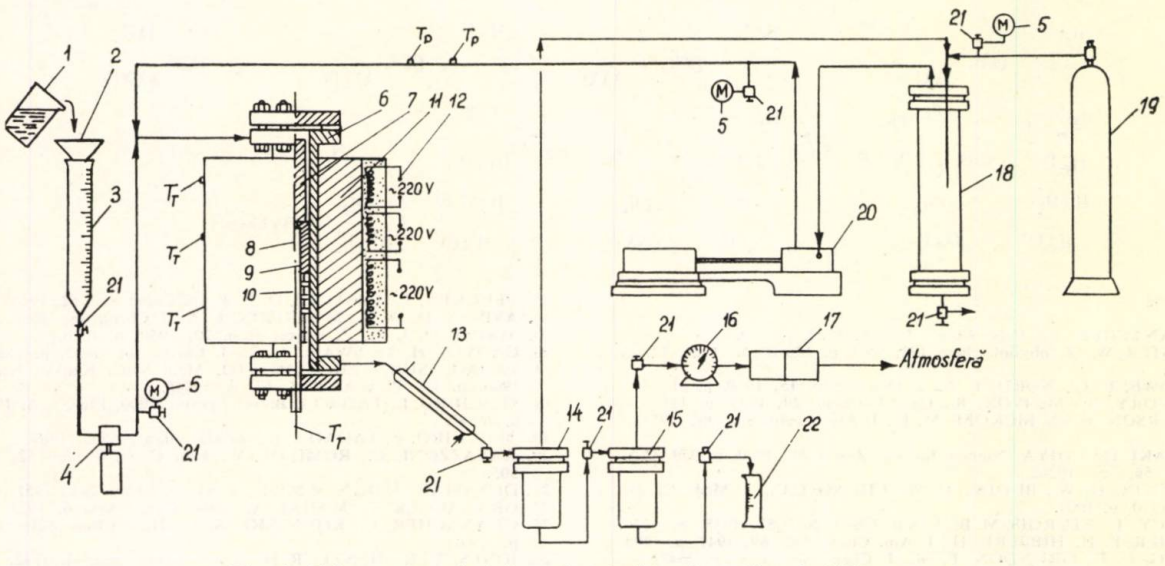


Fig. 1. Schema de principiu a instalaţiei micro-pilot de hidrogenare:
1 — vas cu ulei de şist; *2* — pîlnie filtrare; *3* — biuretă; 4 — pompă microdozatoare; *5* — manometru; *6* — reactor; *7* — şnec pentru încălzire; *8* — teacă termocuplu; *9* — stratul de catalizator; *10* — mosorele pentru a mări viteza produsului de reacţie; *11* — bloc din bronz; *12*—rezistenţe de încălzire; *13* — schimbător de căldură; *14* — vas separator înaltă presiune; *15* — vas separator joasă presiune; *16* — contor de gaze; *17* — cromatograf gaze; *18* — vas tampon pentru hidrogen; *19* — tub cu hidrogen; *20* — compresor pentru hidrogen; *21* — ventile; *22* — vas recuperare hidrogenat; T_t = traductor temperatură; T_D = traductor debit., T_p = traductor presiune.

doua treaptă de presiune se măsoară cu ajutorul contorului *16*, se analizează cu ajutorul cromatografului *17* și se evacuează în atmosferă, iar lichidul se strînge într-un vas-colector.

În vasul *18* de la tragerea compresorului, gazele se amestecă cu hidrogen proaspăt, cu o puritate de 99% volum, de la tubul cu hidrogen de electroliză *19*.

Catalizatorul folosit a fost de fabricație RDG și a avut următoarele caracteristici: suprafață specifică = 170 m^2/g, volum de pori = 0,6%, NiO = 2,99%, WO_3 = 27%, SiO_2 = 20,50%, Al_2O_3 = 49,51%.

Caracteristicile materiei prime sînt date în tabelul 1.

Tabelul 1

CARACTERISTICILE MATERIEI PRIME

Densitatea, d_4^{20}	0,8803
Masa moleculară	261
Cifra de brom, g/100 g	51,6
Indicele de neutralizare, mgKOH/g	0,68
Temperatura de curgere, °C	+21
Indicele de refracție, n_D^{20}	1,4927
Sulf, %g	0,37
Azot total, %g	0,36
Carbon, %g	85,00
Hidrogen, %g	12,00
Oxigen (prin diferență), %g	2,27

Experiențele de hidrogenare s-au făcut în condițiile în care fenomenele difuzionale (difuziunea internă și externă) influențează cel mai puțin viteza de reacție.

S-a urmărit influența principalilor parametri care ar putea acționa asupra randamentelor de hidrogenare a hidrocarburilor nesaturate, de desulfurare și de denitrificare a fracțiunii 68—500°C.

În cursul hidrogenării în instalația micropilot, au fost modificați parametrii de lucru în următoarele limite: temperatura între 350 și 400°C, viteza volumară între 0,5 și 3 vol/vol.h, presiunea între 70 și 100 at. Raportul hidrogen/materie primă s-a păstrat constant la valoarea de 500 Nl/l.

Experiențele au fost făcute pe baza planificării exponențiale prin sistemul factorial completat cu răspunsuri ale punctului central, utile pentru aprecierea reproductibilității, răspunsuri care nu afectează ortogonalitatea sistemului ales. Rezultatele sînt prezentate în tabelul 2.

În continuare se arată care este influența parametrilor tehnologici asupra reacțiilor de desulfurare, denitrificare și saturare a olefinelor, efectuată pe baza analizei statistice.

Influența vitezei volumare

Viteza volumară influențează foarte mult randamentele de desulfurare, denitrificare și saturare a hidrocarburilor olefinice, fapt demonstrat prin testul *F*, gradul de influențare fiind:

$$F_S = 1578{,}59 > F_O = 517{,}90 > F_N = 60{,}43 > F_{0{,}05} = 4{,}26$$

unde: S = desulfurare, N = denitrificare, O = hidrogenare olefine.

Creșterea vitezei volumare duce la scăderea gradului de desulfurare, denitrificare și saturare a hidrocarburilor olefinice și, odată cu acestea, se observă o variație corespunzătoare a masei moleculare, a densității și a indicelui de refracție. Conținutul de hidrogen și de carbon crește cu scăderea vitezei volumare.

Tabelul 2

CARACTERISTICILE FRACȚIUNII 68—500°C HIDROGENATĂ

Temperatura,	Presiunea	Vit. volumară,	Invers. vit. vol.	Caracteristicile hidrogenatului												
				densitate	indice refracție	cifră brom	grad saturare	masă moleculară	sulf	desulfurare	azot	denitrificare	carbon	hidrogen	$V_{50°C}$	indice de neutralizare
°C	at.	h^{-1}	h	d_4^{20}	n_D^{20}	g/100 g	%		%	%	%	%	%	%	cSt	mgKOH/g
Materia primă				0,8803		51,6		261	0,37		0,36		85,00	12,00	4,28	0,68
350	70	1,00	1,00	0,8562	1,4850	25,7	50,19	251	0,19	48,70	0,25	30,55	85,12	12,60	3,86	0,17
350	70	1,00	1,00	0,8581	1,4853	28,5	44,76	253	0,18	51,35	0,27	25,00	85,16	12,80	3,83	0,16
360	70	0,50	2,00	0,8475	1,4752	12,3	76,16	238	0,09	75,67	0,18	50,00	85,35	13,07	3,36	0,12
360	70	1,00	1,00	0,8560	1,4841	18,2	64,73	248	0,15	56,45	0,24	33,33	85,32	12,96	3,77	0,20
360	70	1,08	0,93	0,8561	1,4846	21,0	59,30	248	0,17	54,05	0,25	30,55	85,29	12,82	3,75	0,21
360	70	3,00	0,33	0,8730	1,4912	32,0	37,98	254	0,29	21,62	0,31	13,88	85,22	12,51	4,12	0,25
380	70	0,50	2,00	0,8460	1,4700	5,0	90,31	234	0,06	83,78	0,15	58,33	85,76	13,49	3,20	0,24
380	70	0,49	2,02	0,8462	1,4723	6,5	87,40	232	0,05	96,48	0,14	61,11	85,80	13,50	3,15	0,23
380	70	1,00	1,00	0,8502	1,4800	10,8	79,07	242	0,14	62,16	0,20	44,44	85,75	13,40	3,55	0,24
380	70	1,03	0,97	0,8512	1,4795	10,3	80,03	244	0,15	59,46	0,21	41,64	85,73	13,17	3,57	0,15
380	70	2,00	0,50	0,8571	1,4798	17,0	67,05	248	0,24	35,14	0,27	25,00	85,62	13,04	3,63	0,14
380	70	1,95	0,51	0,8551	1,4811	16,0	68,99	249	0,22	40,54	0,26	27,77	85,60	13,00	3,60	0,20
380	70	2,95	0,34	0,8612	1,4852	22,7	56,01	252	0,26	29,73	0,29	19,44	85,52	12,72	4,14	0,21
380	70	3,00	0,33	0,8602	1,4850	24,1	53,29	254	0,27	27,03	0,30	16,66	85,47	12,70	4,07	0,22
380	85	1,00	1,00	0,8487	1,4766	9,0	81,00	230	0,09	75,68	0,18	50,00	86,25	13,40	3,51	0,11
380	85	1,00	1,00	0,8496	1,4783	9,6	79,95	235	0,11	70,28	0,18	50,00	86,05	13,45	3,50	0,16
380	100	1,00	1,00	0,8470	1,4751	8,0	84,50	225	0,07	81,08	0,15	58,33	86,50	13,66	3,30	0,17
380	100	1,00	1,00	0,8471	1,4752	6,0	86,82	228	0,08	78,39	0,16	55,55	86,30	13,66	3,31	0,16
400	70	0,50	2,00	0,8402	1,4661	3,2	93,80	228	0,02	94,59	0,12	66,77	86,10	13,72	3,07	0,18
400	70	1,00	1,00	0,8442	1,4720	6,2	87,98	234	0,09	75,67	0,17	51,38	86,06	13,40	3,23	0,15
400	70	0,97	1,03	0,8435	1,4719	5,7	88,95	236	0,08	78,38	0,17	51,38	86,04	13,64	3,20	0,24
400	70	3,00	0,33	0,8542	1,4791	14,5	71,90	251	0,23	37,84	0,26	27,77	85,69	12,83	3,70	0,23

Influenţa temperaturii

Temperatura influenţează randamentele celor trei reacţii principale mai puţin decît viteza volumară, fapt dovedit prin analiza statistică. Ordinea influenţării reacţiilor de către temperatură, demonstrat de testul F, este următoarea:

$$F_0 = 320{,}11 > F_S = 158{,}12 > F_N = 8{,}66 > F_{0{,}05} = 4{,}26$$

Cu creşterea temperaturii de reacţie se constată scăderea conţinutului de sulf, de azot şi a cifrei de brom. Totodată, se constată scăderea densităţii, indicelui de refracţie şi a masei moleculare a produsului hidrogenat. Scăderea masei moleculare se datoreşte ruperii moleculelor în locul de eliminare a sulfului, azotului şi oxigenului şi a unor reacţii de hidrocracare. Procentul de hidrogen din moleculă creşte cu mărirea temperaturii de hidrogenare şi aceasta se datoreşte saturării hidrocarburilor nesaturate şi eliminării sulfului, azotului şi oxigenului.

Influenţa presiunii

Presiunea de hidrogen are o importanţă deosebită, în primul rînd, asupra vieţii catalizatorului şi apoi asupra vitezelor celor trei reacţii. Creşterea presiunii de hidrogen duce la scăderea conţinutului de sulf, azot şi hidrocarburi nesaturate. Implicit, se constată scăderea densităţii, a masei moleculare, a indicelui de refracţie şi a conţinutului de carbon mediu pe moleculă. Studiul influenţei presiunii s-a făcut numai la temperatura de 380°C.

Influenţa interacţiunii viteză volumară — temperatură.

Pe baza analizei statistice se constată că interacţiunea viteză volumară — temperatură are influenţă asupra saturării hidrocarburilor nesaturate şi asupra desulfurării, influenţînd mai puţin denitrificarea, aşa după cum se observă prin testul F:

$$F_0 = 13{,}94 > F_S = 4{,}17 > F_{0{,}05} = 3{,}63 > F_N = 0{,}79$$

Pe baza procedeului de programare factorială [3, 4] se poate optimiza procesul de hidrogenare a fracţiunii de ulei de şist 68—500°C, randamentele reacţiilor de desulfurare, de denitrificare şi de saturare a hidrocarburilor olefinice putînd fi calculate cu ecuaţiile:

$$Y_S = -71{,}065 + 0{,}439\,t - 22{,}340\,w \quad (1)$$

$$Y_N = -73{,}495 + 0{,}368\,t - 15{,}381\,w \quad (2)$$

$$Y_o = -156{,}987 + 0{,}644\,t - 12{,}947\,w \quad (3)$$

unde: t este temperatura, °C; w — viteza volumară, vol/vol.h; Y — randamentul, %g; S,N,O = sulf, azot, saturare olefine.

Răspunsurile obţinute pentru aceste ecuaţii au fost verificate pe un set nou de experienţe efectuate în aceleaşi condiţii de reacţie, încadrîndu-se, conform testului F, astfel:

$$F_N = 0{,}967 < F_o = 1{,}040 < F_S = 1{,}125 < F_{0{,}05} = 5{,}105$$

Rezultatele obţinute în hidrogenarea fracţiunii 68—500°C a uleiului de şist de Anina permit să se afirme următoarele:

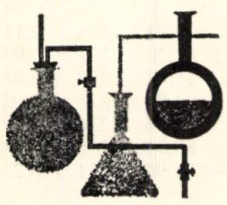
— hidrogenarea fracţiunii 68—500°C este posibilă;

—influenţa cea mai mare asupra reacţiilor de hidrodesulfurare, hidrodenitrificare şi de saturare a hidrocarburilor nesaturate o are viteza volumară urmată de temperatură şi apoi interacţiunea dintre acestea două;

— procedeul de programare factorială poate fi folosit pentru optimizarea procesului de hidrogenare a fracţiunii 68—500°C din uleiul de şist de Anina.

Bibliografie

1. SAVU, I.C., Teză de doctorat I.P.G. Ploieşti, 1976.
2. SAVU, I. C. şi ŢUNESCU, C. R., Buletinul Institutului de petrol şi gaze, nr. 3, Ploieşti 1976.
3. SUCIU, G., ŢUNESCU, C. R., Ingineria prelucrării hidrocarburilor, Ed. tehnică, Bucureşti, 2, 1975, p. 630—658.
4. DAVIES, L. O., The Design and Analysis of Industrial Experiments London, 1956.



LETIȚIA TOPOR
IVONA MOLDOVEANU
EUGENIA IVANA

Conversia metanului cu bioxid de carbon

D.C. 546.264–31:547.211

Catalytic conversion of methane with carbon dioxide within the temperature range of 634°C–900°C and the methane space velocity between 200 h^{-1}–3700 h^{-1} has been studied. Converted gas composition depends on temperature and space velocity. At low temperature, the percentage of unreacted methane rapidly raises by increasing the space velocity. Between 800°C and 900°C and space velocity till 1000 h^{-1} the percentage of unreacted methane is small and independent from the space velocity.

Reformarea catalitică a metanului cu diferiți oxidanți (vapori de apă, aer, oxigen, CO_2 sau amestec al acestora) în scopul obținerii gazului de sinteză ocupă un loc important în procesul de chimizare a gazului metan.

Cercetări privind diferite reacții de producere a amestecului H_2 cu CO au fost inițiate cu mulți ani în urmă, în special după descoperirea posibilității obținerii combustibililor sintetici dintr-un amestec de H_2 și CO (reacțiile Fischer—Tropsch). Reacția de oxidare a metanului cu vapori de apă sau cu amestec de vapori de apă și CO_2 a fost mult studiată, iar procedeele industriale care au la bază aceste reacții sînt utilizate de mult timp în industria chimică în scopul obținerii amestecului gazos de CO și H_2 (gazul de sinteză). Oxidantul și raportul dintre oxidant și metan variază în funcție de utilizarea dată gazului de sinteză (sinteza amoniacului, a metanolului, oxosinteze, sinteze Fischer—Tropsch), adică de raportul CO/H_2 care trebuie realizat.

Asemănarea din punct de vedere termodinamic dintre reacția de conversie catalitică a metanului cu vapori de apă și aceea cu CO_2 a fost menționată în literatura de specialitate încă din 1932 [1].

Se cunosc puține studii privind reacția de conversie a metanului cu CO_2, comparativ cu cele existente pentru reacția de conversie cu vapori de apă. Astfel, un studiu cinetic privind oxidarea metanului cu vapori de apă sau cu CO_2 în prezența și în absența catalizatorilor a fost efectuat de Meunier [2]. Acest studiu nu a permis elucidarea mecanismului reacțiilor menționate, dar au rezultat cîteva concluzii interesante privind asemănarea din punct de vedere cinetic a celor două reacții.

Variația compoziției gazelor rezultate din conversia metanului cu CO_2 a fost calculată pentru raportul $CO_2/CH_4 = 1/1$ și prezentată grafic în literatura de specialitate [3]. La această compoziție a gazelor reactante rezultă că se atinge randamentul maxim la temperaturi ridicate (900°C), iar formarea negrului de fum este posibilă sub 1000°C.

Peters și colaboratorii [3—4] au studiat variația compoziției gazului rezultat din conversia metanului cu CO_2 în prezența diferiților catalizatori, în funcție de temperatură și timp de contact.

Un număr mai mare de studii există cu privire la conversia metanului cu amestec de vapori de apă și CO_2 [5—10], în care reacția metanului cu CO_2 apare ca un caz-limită.

În literatura de specialitate este descrisă și o instalație industrială [6] pentru obținerea unui gaz de sinteză cu raportul H_2/CO variind de la 2/1 la 1/4,7 utilizînd CH_4, vapori de apă, CO_2 sau numai CH_4 și CO_2.

În continuare se prezintă un studiu termodinamic al reacției de conversie catalitică a metanului cu CO_2 pentru a se stabili, la diferite temperaturi, viteza volumară la care reacția ajunge la echilibru.

Partea experimentală

Instalația de laborator utilizată pentru studiul reacției de conversie catalitică a gazului metan cu CO_2 cuprinde: flow-metre, vase-tampon, vase de purificare și uscare a gazelor, cuptorul și reactorul. Reactorul a fost realizat dintr-un tub de cuarț, cu lungimea de 500 mm și diametrul de 12 mm. Capătul superior a fost prevăzut cu un șlif, iar cel inferior cu două tuburi de cuarț conectate cu cîte o fiolă cu anhidronă pentru deshidratarea gazului rezultat din conversie. S-a utilizat catalizatorul CN-1A de Ni pe suport de alumină, produs de Combinatul de îngrășăminte chimice-Craiova. Granulația catalizatorului a fost cuprinsă între 1,5 și 2,5 mm. Catalizatorul a fost așezat pe un suport de cuarț prevăzut cu orificii. Temperatura în cuptor a fost măsurată cu un termocuplu Pt-PtRh și menținută constant cu o precizie de 1 ± 2°C. S-a lucrat la presiune atmosferică în regim dinamic. După realizarea temperaturii de lucru, un experiment a durat 1—2 ore, timp în care s-au măsurat: debitul de intrare a amestecului gazos în reactor, debitul de ieșire a produselor de reacție, temperatura de conversie, conținutul în apă al amestecului gazos ieșit din reactor, compoziția amestecului de reactanți și a produselor de reacție. Pentru determinarea conținutului în apă al produselor de

Tabelul 1

ENERGIILE LIBERE $\Delta F°$ ŞI LOGARITMUL CONSTANTELOR DE ECHILIBRU LOG k_p PENTRU REACŢIA (1) şi (3) LA DIFERITE TEMPERATURI

T,K	log k (1)	$\Delta F°$ (1), cal/mol	log $k_{p(3)}$	$\Delta F°$ (3), cal/mol
900	−0,216	−890	0,098	−404
1000	1,265	−5920	1,404	−5424
1100	2,532	−12748	2,478	−12470
1200	3,562	−19562	3,375	−18535
1300	4,432	−26364	4,137	−24608
1400	5,175	−33154	4,790	−30683
1500	5,817	−39928	5,356	−36760

reacţie, acestea au fost trecute un timp determinat printr-una din fiolele de la ieşirea reactorului, care conţinea anhidronă cîntărită. Prin cealaltă fiolă s-au trecut produsele de reacţie în restul timpului. Compoziţia amestecului gazos de la intrarea şi ieşirea din reactor s-a determinat cu un cromatograf Willy Giede. S-au utilizat două coloane avînd o lungime de 1 m fiecare, umplute cu silicagel impregnat cu octoil S.

Rezultate şi discuţii

Oxidarea catalitică a metanului cu CO_2 decurge după reacţiile (1) sau (2) în funcţie de cantitatea de oxidant utilizată:

$$CH_4 + CO_2 = 2CO + 2H_2 \quad \Delta H^0_{298} = 59{,}10 \text{ kcal/mol} \quad (1)$$

$$CH_4 + 3CO_2 = 4CO + 2H_2O \quad \Delta H^0_{298} = 78{,}70 \text{ kcal/mol} \quad (2)$$

în mod similar oxidarea metanului cu vapori de apă:

$$CH_4 + H_2O = CO + 3H_2 \quad \Delta H^0_{298} = 49{,}27 \text{ kcal/mol} \quad (3)$$

$$CH_4 + 2H_2O = CO_2 + 4H_2 \quad \Delta H^0_{298} = 39{,}43 \text{ kcal/mol} \quad (4)$$

Asemănarea termodinamică dintre reacţiile (1) şi (3) rezultă din tabelul 1, în care sînt prezentate energiile libere şi logaritmul constantelor de echilibru pentru aceste două reacţii.

Pentru reacţia (3) valorile au fost luate din literatura de specialitate, [11], iar pentru reacţia (1) au fost calculate în lucrare [12].

Din tabelul 1 rezultă că posibilitatea ca cele două reacţii de oxidare a metanului cu CO_2 sau cu vapori de apă să aibă loc creşte cu temperatura.

S-a studiat conversia metanului cu CO_2 în intervalul de temperatură 634—900°C. Viteza volumară a metanului a fost cuprinsă între 200 şi 3700 h^{-1}. În general, s-a lucrat cu un mic exces de CO_2 în gazele reactante pentru evitarea formării negrului de fum. Rezultatele obţinute sînt date în tabelul 2. În ultima coloană sînt prezentate sumele procentelor de CO şi H_2 obţinute la diferite temperaturi şi viteze volumare. Variaţiile rapoartelor CO_2/CH_4 au rezultat din condiţiile experimentale de lucru (variaţia debitelor de gaze, precizia analizelor cromatografice). Aceste variaţii sînt mici, şi efectul lor este nesemnificativ pentru compoziţia produselor de reacţie.

Din tabelul 2 reiese variaţia compoziţiei amestecului gazos rezultat din reacţie, în funcţie de temperatură şi de viteza volumară. Dependenţa cantităţii

Tabelul 2

CONVERSIA CATALITICĂ A CH_4 CU CO_2 LA DIFERITE TEMPERATURI ŞI VITEZE VOLUMARE

Temperatura, °C	Viteza de volum a CH_4, h^{-1}	Timp de contact, s	CO_2/CH_4	Compoziţia gazului după conversie, % vol					Gaze utile, %
				CO	H_2	CH_4	CO_2	H_2O	
634	272,1	6,19	1,13	30,03	43,77	10,54	12,74	3,01	73,80
634	552,5	3,05	1,13	21,32	25,90	24,29	24,09	4,63	47,22
634	1304,6	1,36	1,01	16,48	2,02	40,69	37,43	3,49	18,50
669	1090,2	1,66	0,97	39,22	28,98	11,89	14,83	2,79	68,20
669	2266,3	0,80	0,97	24,58	21,53	25,41	23,15	5,61	46,11
680	285,7	5,71	1,20	46,04	41,11	5,22	5,23	2,48	87,15
680	457,5	3,57	1,20	45,85	39,85	5,32	6,57	2,45	85,70
700	209,1	7,93	1,16	53,29	34,49	4,35	5,42	2,50	87,78
700	1100,0	1,55	1,09	46,88	41,34	5,19	4,36	2,25	88,22
700	1330,1	1,29	1,08	47,50	37,41	5,24	7,06	2,86	14,91
700	2219,4	0,78	1,09	36,92	34,32	12,58	12,24	4,07	71,24
700	2911,4	0,62	0,97	33,11	30,62	20,11	15,91	0,84	63,73
782	252,3	6,49	1,19	41,72	52,41	1,58	2,50	1,85	94,13
782	536,7	3,05	1,19	43,22	51,18	2,07	2,09	1,36	95,10
782	952,8	1,70	1,20	40,85	51,68	2,33	2,68	2,51	92,53
782	1962,6	0,83	1,20	35,06	48,59	6,53	6,89	3,02	83,65
880	279,6	6,45	0,99	47,45	50,06	0,44	0,70	1,28	97,51
880	606,1	2,98	0,99	49,77	46,82	0,44	1,57	1,39	96,59
880	1225,1	1,43	1,05	52,11	44,59	0,39	2,03	1,78	96,70
880	3082,2	0,64	0,81	41,59	33,07	14,28	9,65	1,41	74,66
900	1023,2	1,65	1,12	49,36	46,76	0,72	1,50	1,62	96,12
900	1228,9	1,42	1,05	48,86	47,40	0,18	1,88	1,67	96,26
900	3708,0	0,48	1,12	32,47	34,44	15,16	15,88	2,08	66,91

de metan netransformat de viteza volumară și de temperatură reiese din figura 1.

Din această figură rezultă că are loc o creștere a cantității de metan netransformat cu creșterea vitezei volumare și cu scăderea temperaturii. La temperaturi scăzute, creșterea procentului de metan netransformat în funcție de viteza volumară este mult mai rapidă. Cu creșterea temperaturii rezultă o scădere a procentului de metan netransformat, iar aspectul curbelor se schimbă.

Se observă un domeniu în care cantitatea de metan netransformat nu mai variază sensibil cu viteza volumară. În acest domeniu de viteze, curbele prezintă un palier, care corespunde condițiilor de echilibru pentru temperatura respectivă. Cu cît temperatura crește, palierul se mărește, deci crește domeniul vitezelor volumare pentru care cantitatea de metan netransformat este minimă. Cu alte cuvinte cu creșterea temperaturii reacția ajunge la echilibru la viteze volumare mai mari.

Pentru a se aprecia abaterea de la condițiile de echilibru la viteze volumare mai mari, s-au reprezentat în figura 2 valorile teoretice ale constantelor de echilibru calculate între 700 și 800°C și valorile experimentale obținute în același interval de temperatură pentru vitezele volumare de 1000 și 2000 h^{-1}.

Din figura 2 rezultă că la viteze volumare ale metanului de 1000 h^{-1} valorile constantelor de echilibru obținute experimental sînt apropiate de cele teoretice. Deci, chiar la aceste viteze mari, reacția ajunge la echilibru obținîndu-se randamentul maxim. La viteze volumare mai mari ale metanului (2000 h^{-1}), abaterea de la condițiile de echilibru este mare.

Calcule termodinamice au arătat că la conversia metanului cu bioxid de carbon este posibilă depunerea negrului de fum sub 1000°C [4]. Prezența unui exces de CO_2 ar trebui să ducă la evitarea formării negrului de fum, în mod similar acțiunii excesului de vapori de apă în reacția [3]. Deoarece problema formării negrului de fum la conversia metanului este de foarte mare importanță practică, ea constituie obiectul unor cercetări viitoare.

Concluzii

S-a studiat conversia catalitică a metanului cu bioxid de carbon la diferite viteze volumare și temperaturi, utilizînd catalizatorul CN-1A. Domeniul de temperatură a fost cuprins între 634—900°C, iar viteza volumară a metanului între 200 și 3700 h^{-1}.

Compoziția gazului rezultat din conversie a variat în funcție de temperatură și de viteza volumară. În ceea ce privește metanul netransformat s-au stabilit următoarele:

— la temperaturi scăzute, procentul de metan netransformat crește rapid cu creșterea vitezei volumare (fig. 1);

— la temperaturi ridicate, există un domeniu pentru care cantitatea mică de metan netransformat este independentă de viteza volumară (fig. 1), și anume între 800 și 900°C și viteze volumare pînă la 1000 h^{-1};

— acest domeniu de temperatură și de viteză volumară este favorabil realizării industriale a reacției de conversie catalitică a metanului cu CO_2.

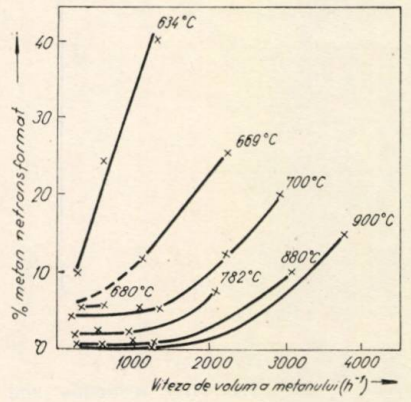


Fig. 1. Variația procentului de metan netransformat în funcție de viteza volumară a metanului la diferite temperaturi.

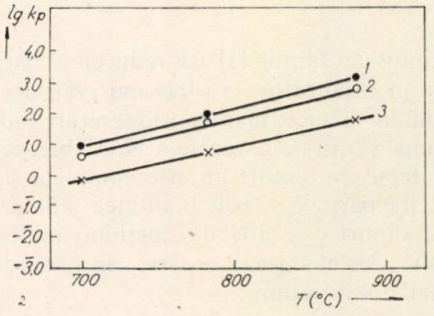


Fig. 2. Variația logaritmului constantei de echilibru în funcție de temperatură:

1 — valorile lg k_p rezultate din calcule; *2* — valorile lg k_p obținute experimental pentru viteza volumară a metanului de 1000 h^{-1}; *3* — valorile lg k_p obținute experimental pentru viteza volumară a metanului de 2000 h^{-1}.

Studiul privind influența raportului CO_2/CH_4 asupra randamentului reacției de conversie a metanului cu CO_2 în vederea stabilirii condițiilor experimentale pentru evitarea depunerii negrului de fum, urmează a fi publicat.

Bibliografie

1. HAWH, C. O., GOLDEN, H., STORCH, H., FIELDNER, A. C. Ind. Eng. Chem, **24**, 1932, p. 23.
2. MEUNIER, J., Gazeification et oxidation des combustibles, Masson, Paris, 1958.
3. PETERS von K și KAPPELMACHER, E., Bren Chem, **17/18**, nr. 33, 1952, p. 296.
4. PETERS von K., RUDOLF, M., și VOETTER, H, Bren Chem. **17/18**, nr. 36, 1955, p. 257.
5. REITMEIER, R. E., ATWOOD, K., BENNETT H. A. și BANGH, H. M., Ind. Eng. Chem, **4**, nr. 40, 1948, p. 620.
6. CLARS, E. L., KALLENBERGER, R. H., BROWNE, R. Y., și PHILIPS, Y. R. Chem., Eng. Prog. **11**, nr. 45, 1949, p. 651.
7. MAYLAND, B. Y. și HAYS, G. E., Chem. Eng., Progr. **11**, nr. 45, 1949, p. 452.
8. LEIBUȘ, A. G., SEMENOV., V. P., KOZARNOVSCHI IA. S. și KARHOV, N. V., Proizvodstvo tehnologeskovo gaza dlia sinteza ammiaka i metanola iz uglevodorodnîh gazov Himia, Moskva, 1971, p. 24.
9. GRIȘCO, S. P. și KARAPETIANT, M. H., Gaz. prom. **8**, 1967, p. 47; Him. prom. **42**, 11, 1966, p. 827.
10. GRIȘCO, S. P., Gaz prom **1**, 1966, p. 47.
11. PETRENKO, I. G. și FILIPOVA, V. I. Termodinamika reacții prevrascenia uglevodorodov C_1—C_5, Himia, Moscva, 1972, p. 107.
12. MURGULESCU, I. G., TOPOR, L., GĂGESCU, D., GEORGESCU, N., BOZEȘANU, M. Comunicare la cea de a 5-a Conferință republicană de chimie fizică generală și aplicată, București, 1976.

* * *

MIHAI I. VASS
CRISTIAN CONȚESCU

Reducerea și formarea aliajului în catalizatorii de Ni—Cu

D.C. 66.097.3:669.245

The NiO reduction and the influence of Cu on this reaction were studied by using a magnetic method. The reduction rate increased by increasing Cu content and has a large value for a great range of composition. Magnetic saturation measurements in Ni—Cu or Ni—Cu/kiesselgur systems have proved that the alloy appearance is easier in unsupported samples. The possible structure of metallic grains is discussed.

Este cunoscut faptul [1] că reducerea NiO depus pe suport în catalizatori are loc mai greu decît reducerea oxidului liber. Chiar la temperaturi mult superioare temperaturii de reducere a NiO liber, reducerea oxidului depus pe suport nu este completă și are loc o sinterizare parțială. Reductibilitatea scăzută a NiO depus pe suport este atribuită acțiunii inhibitoare a suportului, care blochează o parte din metal în forme ce nu mai pot fi reduse.

Pe de altă parte, introducerea unui metal străin în catalizatorii de Ni poate avea acțiune promotoare atît prin modificarea proprietăților catalitice, cît și prin îmbunătățirea proceselor de formare, activare și regenerare a catalizatorilor [2—4].

În această lucrare se prezintă rezultatul unor cercetări privind influența adaosului de Cu în compoziția catalizatorilor de Ni asupra reducerii NiO și a compoziției fazei metalice formate.

Partea experimentală

Au fost studiate reducerea cu hidrogen a unui amestec de NiO + CuO în proporții variabile, precum și influența tratamentului termic ulterior asupra proprietăților fazei metalice formate. Rezultatele obținute pentru oxizi care nu sînt depuși pe suport au fost comparate cu cele pentru o serie asemănătoare de catalizatori, în care oxizii de Ni și Cu au fost depuși pe kieselgur (Merck, p.a) la un conținut total de 50% fază metalică (în greutate).

Probele au fost preparate prin coprecipitarea cu NaOH a hidroxizilor de Ni și Cu în soluții apoase de azotați, urmată de filtrare, spălare și calcinare la 350°C. Catalizatorii depuși pe suport au fost preparați prin coprecipitare în prezența unei suspensii de kieselgur, cu agitare viguroasă. Pentru studiu s-au folosit particule cu dimensiunea de 0,3—0,8 mm. Suprafața specifică a suportului de kieselgur a fost 6,95 m^2/g.

Studiile de reducere și de formare a aliajului Ni—Cu au fost efectuate folosind metoda determinării magnetizării de saturație a catalizatorilor, utilizînd permeametrul de curent alternativ [5]. Valorile magnetizării de saturație, care reprezintă o indicație atît asupra gradului de reducere a NiO, cît și asupra formării aliajului de Ni—Cu în catalizatori, au fost calculate conform relației:

$$\frac{M}{M_s} = 1 - \frac{\delta}{H}; \qquad (1)$$

în care:

M reprezintă magnetizarea probei la cîmpul H;
M_s — magnetizarea de saturație;
δ — un coeficient invers proporțional cu dimensiunea particulelor magnetice.

Măsurătorile au fost efectuate la temperatura camerei și la cîmpuri magnetice cuprinse între 945 și 78,5 Oe.

Rezultate și discuții

1. *Influența adaosului de Cu la reducerea NiO*

În studiile de reducere a oxizilor nedepuși pe suport, gradul de reducere a NiO la un moment t a fost exprimat prin raportul dintre magnetizarea de saturație a probei parțial redusă, M_s^α, și magnetizarea de saturație a probei complet redusă, M_s^∞:

$$\alpha = \frac{M_s^\alpha}{M_s^\infty} \qquad (2)$$

Determinările au fost efectuate pentru o serie de nouă probe, cu conținutul de Ni (în greutate) cuprins între 100 și 20%, la temperatura de reducere de 225°C și folosind un debit de hidrogen de 40 ml/min. O modificare adusă permeametrului de curent alternativ a permis reducerea probelor chiar în celula de măsură, evitîndu-se astfel pericolul oxidării lor la transportul în aer.

Izotermele de reducere prezentate în figura 1 au forma sigmoidă specifică reacțiilor autoaccelerate. Reducerea începe după un anumit timp de inducție (t_i) și decurge cu o viteză practic constantă între limite largi ale gradului de reducere α.

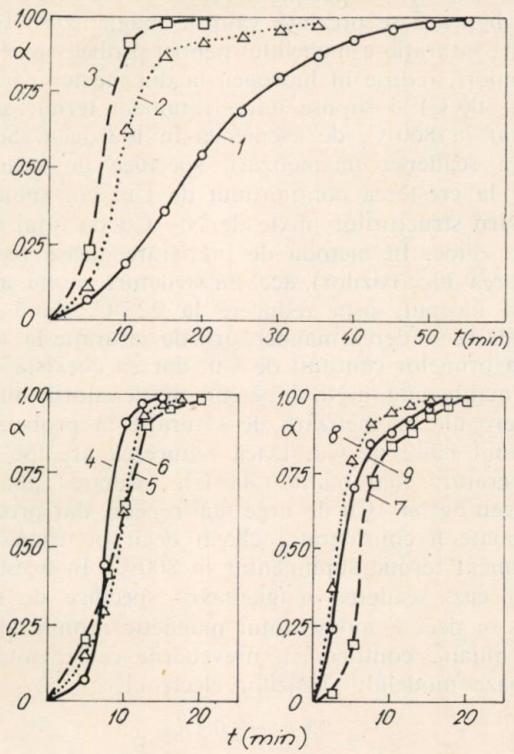


Fig. 1. Izotermele de reducere la 225°C a oxidului de nichel în prezența unor cantități variabile de Cu: *1* — NiO pur; *2* — 10% Cu; *3* — 20% Cu; *4* — 30% Cu; *5* — 40% Cu; *6* — 50% Cu; *7* — 60% Cu; *8* — 70% Cu; *9* — 80% Cu.

Ecuația cinetică care descrie procesul în acest domeniu este:

$$\alpha = k_e (t - t_i) \qquad \alpha_{min} < \alpha < \alpha_{max} \qquad (3)$$

Constantele cinetice semnificative sînt constanta aparentă de viteză k_e, timpul de inducție t_i și domeniul (α_{min}, α_{max}) în care viteza de reducere este constantă.

Din examinarea figurii 1 este vizibilă accelerarea reducerii NiO prin adăugarea de pînă la 20% Cu. La un conținut mai mare de Cu izotermele de reducere sînt practic suprapuse, arătînd că efectul cuprului de accelerare a reducerii NiO nu este cumulativ peste această limită. Informații mai amănunțite privind caracterul reducerii se pot obține prin prelucrarea cinetică a datelor. În figura 2 se prezintă valorile constantei aparente de viteză k_e în funcție de compoziția catalizatorilor. Se observă creșterea de circa 13 ori a constantei k_e pentru proba cu 20% Cu, în raport cu NiO pur. Pentru probele cu conținut mai mare de Cu, constantele de viteză sînt mai mici, dar se mențin totuși la valori mai mari decît cea a probei fără adaos de Cu.

În figura 3 se prezintă variația timpilor de inducție t_i și a timpilor t_α necesari pentru un grad de reducere constant (α = 0,25 și 0,50). Se observă că prin creșterea conținutului de Cu, timpii de inducție și timpii de reacție $t_{0,25}$ și $t_{0,50}$, scad, marcînd accelerarea reducerii NiO prin efectul Cu adăugat. Practic, reducerea NiO nu necesită timp de inducție la un adaos mai mare de 70% Cu.

Efectul promotor al adaosului de Cu asupra reducerii NiO este ilustrat și prin compararea limitelor între care izoterma de reducere este liniară și reacția decurge cu viteză constantă (fig. 4). Odată cu accelerarea reducerii, limita superioară a domeniului liniar α_{max} crește și rămîne practic constantă (80%).

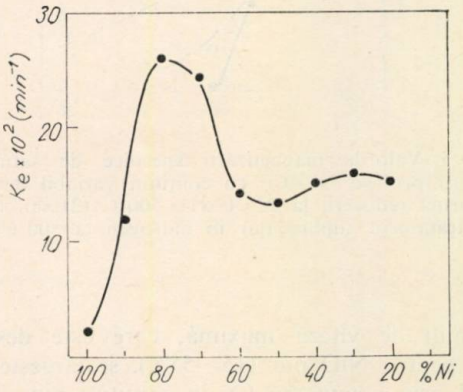


Fig. 2. Valorile constantei aparente de viteză la reducerea NiO în prezența unor cantități variabile de Cu.

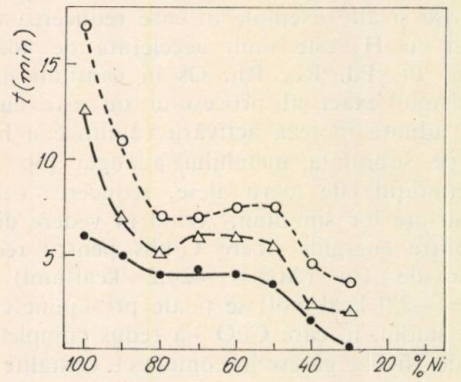


Fig. 3. Valorile timpului de inducție t_i (linia plină) și a timpilor necesari pentru reducere 25% (linia întreruptă) și 50% (linia punctată) la reducerea NiO în prezența unor cantități variabile de Cu.

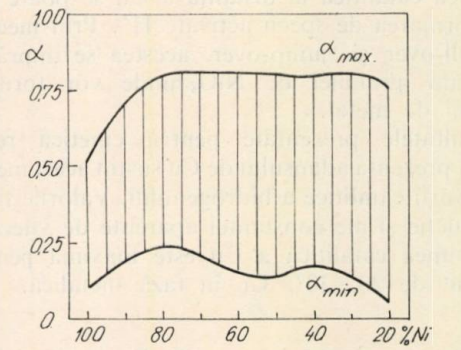


Fig. 4. Limitele gradului de reducere α între care reducerea NiO în prezența unor cantități variabile de Cu are loc cu viteză constantă.

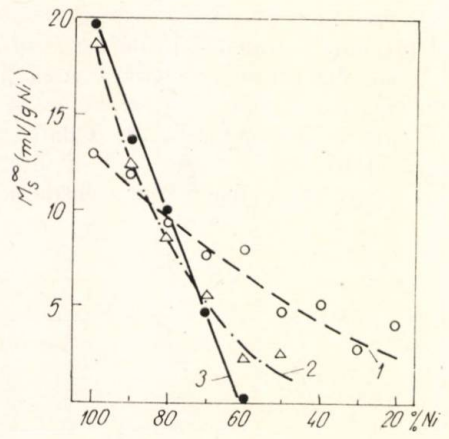


Fig. 5. Valorile magnetizării specifice de saturație pentru probele Ni—Cu cu conținut variabil de Cu, în urma reducerii la 225°C (1), 500°C (2) sau după un tratament suplimentar în hidrogen la 800°C (3).

Domeniul de viteză maximă, care este destul de îngust pentru NiO pur (15—55%), se lărgește considerabil prin adăugarea Cu în cantități din ce în ce mai mari, și α_{min} devine egal cu 5% pentru 80% Cu.

Acțiunea de accelerare a reducerii NiO prin adăugarea unor cantități mici de alte metale nu este specifică numai cuprului. În literatura de specialitate se cunosc și alte exemple în care reducerea oxizilor metalici cu H_2 este mult accelerată de adăugarea Ni, Cu, Pt, Pd, Ru, Rh, Os în cantități mici [4]. Mecanismul exact al procesului nu este cunoscut, dar se admite ipoteza activării catalitice a hidrogenului pe suprafața metalului adăugat [6].

În condițiile de lucru alese, reducerea celor doi oxizi nu are loc simultan. Avînd în vedere diferența mare între energiile libere Gibbs pentru reducerea oxizilor de Cu (ΔG^0 = —24,2 kcal/mol) și Ni (ΔG° = —2,9 kcal/mol) se poate presupune că după primul stadiu, în care CuO s-a redus complet, particulele de NiO se găsesc în contact cu cristalite de Cu. În această situație, formarea germenilor de Ni poate avea loc atît în porțiunile neperturbate ale suprafeței NiO, cît și pe porțiunile dezorganizate de prezența Cu, conținînd defecte de rețea, ioni Cu^{2+} substituiți în pozițiile Ni^{2+} sau în regiunea contactului direct. Acțiunea catalitică la distanță a Cu se poate explica prin formarea de specii activate H^*. Prin mecanisme de spill-over și jump-over, acestea se împrăștie pe suprafața granulei de NiO, unde vor forma noi germeni de metal.

Rezultatele prezentate pentru cinetica reducerii NiO în prezența adaosului de Cu susțin acest mecanism al activării catalitice a hidrogenului. Valorile timpului de inducție și ale constantei aparente de viteză arată că acțiunea catalitică a Cu este maximă pentru un conținut de 20—30% Cu în fază metalică.

2. *Formarea aliajului de Ni—Cu în faza metalică*

Folosind metoda magnetică descrisă, a fost studiat efectul diferitelor tratamente termice asupra structurii fazei metalice formate la reducere, punîndu-se în evidență apariția soluțiilor solide de Ni—Cu.

În figura 5 se prezintă valorile magnetizării specifice de saturație a nichelului pentru probele nedepuse pe suport, reduse în hidrogen la diferite temperaturi (225, 500°C) și supuse unui tratament termic suplimentar la 800°C, de asemenea în hidrogen. Se remarcă scăderea magnetizării specifice de saturație a Ni la creșterea conținutului de Cu, corespunzînd formării structurilor mixte de Ni—Cu de tipul soluțiilor solide. În metoda de preparare aleasă (coprecipitarea hidroxizilor), această structură mixtă apare de la început, prin reducere la 225°C, după cum dovedește scăderea magnetizării de saturație la adăugarea primelor cantități de Cu, dar ea coexistă cu o fază mai bogată în Ni, după cum arată valorile diferite de zero ale magnetizării de saturație în probele cu conținut mare de Cu. Dacă reducerea are loc la o temperatură mai înaltă (500°C), formarea aliajului omogen de Ni—Cu decurge mai repede, dar procesul nu poate fi considerat încheiat decît în urma unui tratament termic suplimentar la 800°C. În acest din urmă caz, scăderea magnetizării specifice de saturație, și deci a momentului magnetic atomic al Ni, este liniară, conform cu prevederile ce se pot face pe baza modelului benzilor electronice:

$$\mu_{Ni} = \frac{0{,}6\, n_{Ni} - 0{,}4\, n_{Cu}}{n_{Ni}} \mu_B \qquad (4)$$

unde μ_{Ni} este momentul magnetic al atomilor de Ni exprimat în magnetoni Bohr (μ_B), iar n_{Ni} și n_{Cu} sînt fracțiile atomice pentru cele două metale în aliajul omogen.

Este interesantă compararea acestor rezultate cu valorile magnetizării specifice de saturație pentru catalizatorii de Ni—Cu/kieselgur. Datele prezentate în figura 6 arată că reducerea Ni la 400°C timp de 4 ore nu este completă și că, chiar după un tratament termic în hidrogen la 1000°C, timp de 4 ore, particulele metalice mai conțin, pe lîngă aliaj omogen, și o fază bogată în Ni.

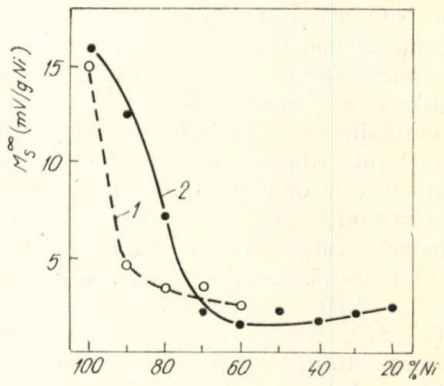


Fig. 6. Valorile magnetizării specifice de saturație pentru catalizatorii de Ni—Cu/kieselgur cu conținut variabil de Cu după reducere la 400°C (1) și după un tratament suplimentar în hidrogen la 1000°C (2).

Existența unui domeniu de nemiscibilitate în aliajele Ni—Cu a fost pusă pentru prima dată în evidență de Sachtler și colaboratorii [7—9]. Studiind aliajele de Ni—Cu sub formă de straturi subțiri pe suport de sticlă, acești autori au demonstrat posibilitatea existenței unui domeniu larg de compoziție, în care aliajul este format din două faze, în proporții diferite, dar având compoziție constantă: o fază bogată în Ni, înconjurată de o fază mai bogată în Cu. Cercetări ulterioare [10] au arătat, însă, că valabilitatea acestui model este limitată, mai ales pentru catalizatorii obținuți prin coprecipitarea simultană a hidroxizilor și suportului (SiO_2), cu dimensiuni mici de particulă și conținut de Ni sub 2,5%.

Observațiile prezentate asupra variației magnetizării de saturație în probele binare de Ni—Cu și în catalizatorii de Ni—Cu /kieselgur pot fi interpretate în lumina modelului lui Sachtler [7—9]. Rezultatele prezentate în figura 5 pentru probele binare arată că proporția relativă a fazelor bogată în Ni și bogată în Cu depinde de tratamentul termic la care au fost supuse probele. La aceste probe este suficient un tratament de 4 ore la 800°C pentru formarea completă a aliajului omogen de Ni—Cu. Spre deosebire de aceasta, la catalizatorii de Ni—Cu/kieselgur, formarea aliajului omogen are loc mult mai greu și nu este completă nici după un tratament sever la 1000°C. Valorile constante ale magnetizării specifice de saturare în intervalul 30—70% Cu (fig. 6) arată că particulele metalice ale catalizatorului sînt neomogene, existînd domenii mai bogate în Ni. Deoarece valoarea magnetizării specifice de saturație a Ni în catalizatorii cu conținut redus de Ni corespunde bine cu valoarea măsurată la catalizatorul cu 70% Ni, se presupune că domeniile magnetice corespunzătoare sînt formate din aliaj cu compoziție constantă, apropiată de 70% Ni. Aceste rezultate pot fi bine corelate cu alte observații [11] asupra activității catalitice și chemosorbției selective de hidrogen pentru aceiași catalizatori, prin care este pusă în evidență existența unui domeniu (între 70—30% Ni) în care compoziția suprafeței particulelor metalice rămîne aproximativ constantă.

Concluzii

S-a arătat că reducerea NiO este puternic accelerată prin adăugarea cuprului. Acest efect, care este maxim la un conținut de 20% Cu, poate fi explicat prin mecanismul activării catalitice a hidrogenului. Prin reducerea oxizilor de NiO + CuO, formarea fazei omogene de aliaj se încheie la temperatura de 800°C, iar sub această temperatură compoziția de fază a particulelor metalice este neomogenă. Reducerea catalizatorilor de Ni—Cu/kieselgur are loc în condiții mai severe, și faza metalică formată este neomogenă chiar la 1000°C, fiind prezente domenii cu compoziția apropiată de 70% Ni. Aceste diferențe arată acțiunea inhibitoare a suportului de kieselgur asupra Ni depus, în procesele de reducere și de formare a aliajului omogen.

Bibliografie

1. ROMAN, A., și DELMON, B. J. Catalysis, **30**, 1973, p. 333
2. VERHOEVEN, W. și DELMON, B. Compt. Rend. Ser. C, **262**, 1966, p. 33.
3. ROMAN, A. și DELMON, B. Comp. Rend. Ser. C, **273**, 1971, p. 94.
4. CHARCOSSET, H., FRETY, R., SOLDAT, A. și TRAMBOUZE, Y. J. Catalysis, **22**, 1971, p. 204.
5. CHIRULESCU, T. Stud. cerc. chim., **22**, 1974, p. 169.
6. CHARCOSSET, H., și DELMON, B. Ind. Chim. Belg., **38**, 1973, p. 481.
7. SACHTLER, W. M. H. DORGELO, G. J. M. și JONGEPIER, R. J. Catalysis, **4**, 1965, p. 100.
8. SACHTLER, W. M. H. și DORGELO, C. J. M. J. Catalysis **4**, 1965, p. 654.
9. SACHTLER, W. M. H. și JONGEPIER, J. J. Catalysis, **4**, 1965, p. 665
10. ROBERTSON, S. D., KLOET, S. C. și SACHTLER, W. M. H. J. Catalysis, **39**, 1975, p. 234.
11. VASS, M. I., și CONȚESCU, C. Rev. Roumaine Chim. (sub tipar).

* * *

brevet

PROCEDEU DE OBȚINERE A α-ACETIL — γ-BUTIROLACTONEI

Brevet R.S.R. nr. 63127

Invenția se referă la un procedeu de obținere a α-acetil-γ-butirolactonei, intermediar pentru diferite sinteze organice, din etilenoxid și combinații cu metale ale esterilor acidului acetilacetic cu alcooli inferiori.

Procedeul, este condus la o temperatură de reacție cuprinsă între 25—40°C și durează max. 10 ore. Neutralizarea masei de reacție se efectuează la *p*H între 3—4,5, iar extracția produsului se realizează cu solvenți aprotici ca, de exemplu: benzen, diclormetan, cloroform, etilenoxidul folosindu-se într-un exces molar de peste 50%.

Aplicarea invenției aduce următoarele avantaje:
— se obțin randamente pînă la 80% și conversii ridicate;
— necesită timpi de reacție scurți, ceea ce duce la o productivitate mărită;
— prezintă o tehnologie simplă, ușor de aplicat în condiții industriale.

Dosar nr. 77 625
Data înregistrării: 12.02.1974
Data publicării: 20.02.1978
Int. Cl²: C 07 D 307/04

Titular:
Institutul de cercetări chimico-farmaceutice, București.

▲ ▲ ▲

ŞTEFANIA ZUCA
MIRIAM KERTÉSZ
RODICA BORCAN
DAN POPESCU
MARIANA BUŞILĂ

Proprietăţile fizico-chimice ale electroliţilor utilizaţi la electroliza clorurii de aluminiu

D.C. 669,713.7

A comparative study has been undertaken on the systems of electrolytes employed in aluminium electrowinning from $AlCl_3$ melts as available in literature; this study has been focussed on those physical-chemical properties which control the optimal run of electrolysis i.e. temperature of fusion, volatility, electrical conductance, viscosity and density. With respect to all these parameters, the ALCOA electrolyte has been proved to be the best.

Deşi se aplică de circa 90 de ani, procedeul Bayer-Hall-Heroult de obţinere a aluminiului metalic prin electroliza ignee domină şi în prezent producţia industrială a acestui metal. Totuşi, cu toate perfecţionările realizate în decursul anilor, procedeul mai prezintă o serie de dezavantaje, ca: randament de curent şi energie relativ scăzut, investiţii considerabile, dimensiuni mari ale instalaţiilor etc. Mai mult, scăderea rezervelor mondiale de criolită şi impunerea unei legislaţii severe pentru protecţia mediului au contribuit la impulsionarea cercetărilor privind realizarea unor noi tehnologii de fabricare a aluminiului.

Dintre metodele preconizate, o pondere însemnată [1] o deţin cele bazate pe descompunerea $AlCl_3$ — realizată fie prin electroliza ignee a unor băi electrolitice corespunzătoare (procedeele ALCOA [2] şi Grothe [3, 4]), fie prin diverse mecanisme de reducere (procedeele ALCAN, Toth şi cel cu monoclorură de aluminiu [1, 5, 6]), care prezintă, conform afirmaţiilor inventatorilor, avantaje însemnate faţă de tehnologia clasică. Stadiul lor de aplicare este însă diferit, singurul brevet testat pînă în prezent la scară semiindustrială fiind ALCOA [7]. De altfel, compararea (din punctul de vedere al costurilor) procedeelor prezentate cu cea mai bună tehnologie Bayer-Hall-Heroult (tabelul 1) [1] sugerează că metodele bazate pe electroliza ignee a sistemelor cu $AlCl_3$ ar avea cele mai multe şanse în viitorul apropiat. Deşi procedeul cu monoclorură de aluminiu este mai avantajos ca investiţii şi costuri de exploatare, elaborarea tehnologiei respective necesită încă cercetări intensive şi costisitoare, de lungă durată.

Procedeele de obţinere a Al prin electroliza $AlCl_3$ deschid perspectiva unor mari economii de energie electrică — aspect de mare actualitate în contextul crizei mondiale de energie — şi a unor investiţii sensibil mai mici faţă de electroliza tradiţională Bayer-Hall. În plus, ele sînt mai tolerante faţă de întreruperile de putere şi nu sînt poluante.

În aceste condiţii, pare important să se efectueze un studiu comparativ al sistemelor de electroliţi propuse în literatura de specialitate pentru producerea

Tabelul 1

COMPARAREA DIN PUNCTUL DE VEDERE AL COSTURILOR, PENTRU O PRODUCŢIE DE 10 000 t/an, A DIFERITELOR PROCEDEE DE FABRICARE A ALUMINIULUI DIN $AlCl_3$, ÎN RAPORT CU PROCEDEUL CLASIC BAYER – HALL

Procedeul	Investiţie fixă, $/t$_{Al}$	Costuri directe exploatare, $/t$_{Al}$	Energie electrică, kWh/t$_{Al}$	Necesar de cărbune kg/t$_{Al}$
Bayer-Hall	1 700	350	14 000	450
ALCOA	−5%	+10%	−20%	−20%
ALCAN	−45%	0	+80%	+120%
Monoclorură de aluminiu	−40%	−15%	+5%	+70%
Toth	−40%	+50%	−85%	+1000%

aluminiului prin electroliza unor topituri cu conţinut de $AlCl_3$:

— electrolit tip ALCOA [2]:
— 5%$AlCl_3$ — 45%LiCl — 50%NaCl
— electroliţi tip Grothe [3, 4]:
57%$AlCl_3$ — 10%LiCl — 33%KCl
54%$AlCl_3$ — 12%$MgCl_2$ — 34%KCl
46,3%$AlCl_3$ — 7,4%$MgCl_2$ — 13%LiCl — 33,3%KCl

Desfăşurarea în condiţii optime a oricărei electrolize este strict determinată de proprietăţile fizico-chimice şi electrochimice ale electrolitului, fiind în special influenţată de temperatura de topire, volatilitatea, conductivitatea electrică, densitatea şi viscozitatea acestuia [8]. Parametrii menţionaţi constituie criterii de bază în caracterizarea şi evaluarea comportării electroliţilor la electroliză [8]. Totuşi, numărul studiilor publicate în literatură pentru sistemele electrolitice multicomponente de tip ALCOA sau de tip Grothe este extrem de modest [9—12], deci îmbo-

gătirea bazei de date fizico-chimice care caracterizează aceste amestecuri constituie o problemă de mare actualitate ştiinţifică.

Detalii asupra metodelor experimentale folosite în determinări sînt date într-o serie de publicaţii anterioare [13—15]. Se menţionează că pentru măsurătorile de densitate s-a folosit metoda hidrostatică [13] şi pentru cele de viscozitate — metoda pendulului de torsiune [13, 14]. Conductivitatea electrică s-a determinat cu ajutorul unei punţi de impedanţă Wayne-Kerr tip B-331 cu o celulă de cuarţ cu capilar curbat în formă de U[15].

Volatilitatea sistemelor de electroliţi studiate s-a calculat prin cîntărirea topiturii finale după un timp bine determinat şi raportarea cantităţii obţinute la greutatea iniţială a şarjei.

Pentru analiza termică a topiturilor şi pentru observarea vizuală a eventualelor fenomene de nemiscibilitate în stare lichidă sau la solidificare s-a construit un cuptor cu vizor de cuarţ. Posibilitatea de modificare a compoziţiei chimice prin volatilizare în timpul analizei termice s-a redus prin menţinerea în cuptor a unei uşoare suprapresiuni de azot, purificat în prealabil. (De altfel, se menţionează că toate celelalte măsurători au fost efectuate într-o atmosferă perfect controlată de argon minuţios uscat, pentru a se evita alterarea sărurilor prin oxidare — $AlCl_3$ — sau hidratare — $AlCl_3$, LiCl, $MgCl_2$ —). Determinarea temperaturilor de început şi sfîrşit de solidificare s-a realizat prin trasarea curbelor de răcire a amestecurilor de topituri studiate.

Temperatura de lucru — menţinută constant în toate determinările cu $\pm 0{,}5°C$ cu ajutorul unui termoregulator automat — s-a măsurat cu un termocuplu Pt—Pt 10 % Rh, cufundat în topitură.

Precauţii deosebite au fost luate pentru purificarea sărurilor individuale şi pentru prepararea şi manipularea amestecurilor, datorită reactivităţii avansate a $AlCl_3$ — în prezenţa umidităţii sau a oxigenului — şi a higroscopicităţii LiCl şi $MgCl_2$. Toţi reactivii utilizaţi: $AlCl_3$, LiCl, KCl, NaCl, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ au fost produşi p.a.

Clorura de aluminiu s-a obţinut liberă de urme de oxid şi complet uscată prin sublimarea repetată a unui amestec de 90 % $AlCl_3$ şi 10 % NaCl cu mici cantităţi de aluminiu metalic [16].

Topiturile anhidre de $MgCl_2$ s-au preparat pornind de la hidratul respectiv, folosind o tehnică specială, recomandată în literatura de specialitate [17, 18].

Toate clorurile metalelor alcaline utilizate au fost iniţial recristalizate din apă distilată. Topirile s-au efectuat în atmosferă controlată, prin barbotarea de argon bine uscat şi saturat cu CCl_4 (agent furnizor de clor nativ), conform unei metode descrise anterior [19]. Topiturile componenţilor puri au fost testate pentru alcalinitate, reţinîndu-se numai topiturile neutre.

Amestecurile cu conţinut variabil de $AlCl_3$ au fost preparate pornind de la amestecurile binare respective (prealabil topite în curent de argon saturat cu CCl_4), fin mojarate şi amestecate cu cantităţi corespunzătoare de clorură de aluminiu, proaspăt sublimată. Topirea amestecului final s-a efectuat într-o celulă specială cu frită de cuarţ (*B*), (fig. 1), care

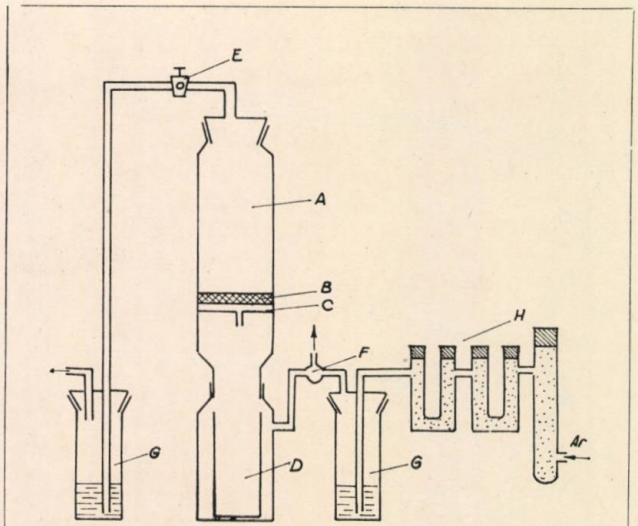


Fig. 1. Celulă pentru elaborarea electroliţilor pentru electroliza $AlCl_3$:
A — vas cu topitură; *B* — frită de cuarţ; *C* — tub capilar; *D* — vas de colectare a topiturii; *E,F* — robinete de admisie a gazului; *G* — vase de spălare; *H* — turnuri de uscare a gazului de barbotare.

permite filtrarea topiturilor de eventualele urme de oxid. Sistemul prevăzut pentru barbotarea topiturilor cu argon saturat cu CCl_4 poate fi folosit — prin inversarea presiunilor — şi la crearea unei suprapresiuni deasupra topiturii, deci la evacuarea acesteia, în absenţa contactului cu atmosfera, în vasul colector *D*. Amestecurile finale neutre astfel obţinute au fost utilizate, după prealabila mojarare, pentru toate măsurătorile experimentale efectuate.

Manipularea sărurilor individuale şi a tuturor amestecurilor lor a fost efectuată în „*dry-box*", în atmosferă perfect controlată de argon bine uscat.

Analiza compoziţiei chimice a amestecurilor preparate conform metodei prezentate anterior s-a efectuat înainte şi după măsurarea parametrilor fizico-chimici studiaţi, utilizînd următoarele tehnici de dozare:

— pentru Li^+, Na^+, K^+ — spectrofotometria de adsorbţie şi metoda flamfotometrică;

— pentru Al^{3+} — metoda gravimetrică şi volumetrică (complexometrie);

— pentru Cl^- — potenţiometrie şi titrimetrie.

Conductivitatea electrică, viscozitatea şi densitatea topiturilor de tip ALCOA şi Grothe

Datorită pierderii necontrolabile de $AlCl_3$ prin sublimare în timpul elaborării amestecurilor, sistemele de electroliţi ALCOA şi Grothe studiate de noi din punctul de vedere al conductivităţii electrice, al viscozităţii şi al densităţii nu au avut un conţinut de $AlCl_3$ identic cu acela al reţetelor recomandate în literatura de specialitate [2, 3, 4], compoziţiile obţinute au fost însă destul de apropiate:

$6\%AlCl_3 - 44{,}2\%LiCl - 49{,}8\%NaCl$,
pentru topiturile de tip ALCOA;

$45\%AlCl_3 - 42{,}2\%KCl - 12{,}2\%LiCl$
$44\%AlCl_3 - 41{,}4\%KCl - 14{,}6\%MgCl_2$
$38\%AlCl_3 - 38{,}4\%KCl - 15\%LiCl - 8{,}6\%MgCl_2$,

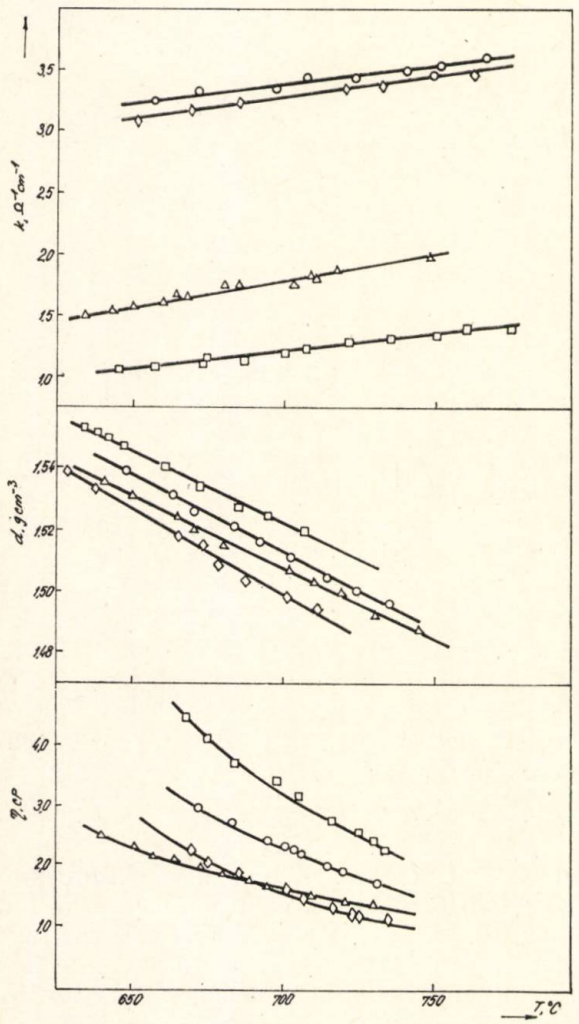


Fig. 2. k, η şi d pentru electroliţii de tip ALCOA şi de tip Grothe cu conţinut scăzut de $AlCl_3$:
○ — ALCOA: 6% $AlCl_3$ — 44,2% LiCl — 49,8% NaCl; ◇ — ALCOA: 11% $AlCl_3$ — 42,2% LiCl — 46,8% NaCl; △ — Grothe: 9% $AlCl_3$ — 70,8% KCl — 20,2% LiCl; □ — Grothe: 11% $AlCl_3$ — 66,2% KCl — 22,8% $MgCl_2$.

pentru clasa topiturilor de tip Grothe (ternare şi cuaternare).

Pentru a aprecia mai corect variaţia parametrilor studiaţi cu concentraţia de $AlCl_3$ s-a considerat interesantă şi studierea unor amestecuri de tip ALCOA şi Grothe cu un conţinut mai bogat, respectiv mai sărac în clorură de aluminiu, decît cele recomandate. În consecinţă, măsurătorile de conductivitate electrică, viscozitate şi densitate s-au efectuat şi pentru amestecurile cu compoziţia:

11%$AlCl_3$—42,2%LiCl—46,8%NaCl (tip ALCOA)
9%$AlCl_3$ — 70,8%KCl—20,2%LiCl
11%$AlCl_3$ — 66,2%KCl—22,8%$MgCl_2$ } (tip Grothe)

În figurile 2 şi 3 sînt prezentate datele experimentale de conductivitate electrică, viscozitate şi densitate. Pentru a trage unele concluzii calitative asupra comportării diferitelor tipuri de amestecuri studiate, acestea au fost grupate după conţinutul de $AlCl_3$: în figura 1, amestecuri sărace în $AlCl_3$ (6—11%) şi în figura 2 amestecuri bogate în $AlCl_3$ (38—45%).

Dintre componenţii celor două tipuri de electroliţi propuşi pînă în prezent pentru electroliza $AlCl_3$ numai clorurile metalelor alcaline — LiCl, KCl, NaCl — sînt topituri tipic ionice, deoarece în stare topită, $MgCl_2$ şi $AlCl_3$ au un caracter pronunţat covalent. Amestecarea unor astfel de compuşi cu proprietăţi fizico-chimice foarte diferite este de aşteptat să fie însoţită de importante schimbări structurale. Dacă unul dintre componenţii amestecului este puternic polar, fără îndoială că sub influenţa cîmpurilor puternice ale ionilor lui constituenţi, au loc şi modificări ale energiilor de legătură de tip covalent. În consecinţă, proprietăţile fizico-chimice ale acestor amestecuri vor fi puternic influenţate de compoziţia topiturilor.

Într-adevăr, determinările efectuate de autori asupra conductivităţii electrice, viscozităţii şi densităţii pentru clasa sistemelor ternare de topituri de tip ALCOA şi Grothe au dovedit o dependenţă directă a acestora de conţinutul de $AlCl_3$ şi de natura componenţilor amestecurilor. În ambele cazuri, adaosurile de $AlCl_3$ scad în mod sistematic conductivitatea electrică, viscozitatea şi densitatea topiturilor. Deosebit de sensibile la variaţia conţinutului de $AlCl_3$ din amestecuri s-au dovedit a fi conductivitatea electrică şi viscozitatea, în timp ce densitatea sistemelor corespunzătoare este mai puţin afectată. Astfel, de exemplu, comparînd viscozitatea şi conductivitatea celor două amestecuri de tip Grothe pe bază de $AlCl_3$—LiCl—KCl studiate, s-a constatat că, pentru fiecare procent de $AlCl_3$, parametrii urmăriţi scad cu 1,7%. Acest comportament, observat în toate sistemele studiate, dovedeşte cert intensificarea interacţiunilor ionice cu creşterea conţinutului de $AlCl_3$ în topituri.

Mai mult, pentru electroliţii ternari din clasa amestecurilor de tip Grothe, coeficientul de temperatură al conductivităţii şi viscozităţii sînt mult mai mici în topiturile bogate în $AlCl_3$, decît în cele sărace în acest component, observaţie care confirmă concluziile noastre anterioare.

Valorile măsurate ale parametrilor studiaţi se situează în limite foarte largi (fig. 2, 3), în special pentru conductivitatea electrică. Pentru amestecurile ternare de tip Grothe s-a constatat că electroliţii în care unul dintre constituenţi este LiCl sînt superiori celorlalţi, mai ales în ceea ce priveşte conductivitatea, fapt explicabil prin mobilitatea ridicată a ionilor de Li^+.

Pentru cele 3 tipuri de sisteme ternare studiate, binarele de bază au fost: NaCl—LiCl; KCl—LiCl şi, respectiv, KCl—$MgCl_2$. Urmărind influenţa primelor adaosuri de $AlCl_3$ asupra conductivităţii electrice, viscozităţii şi densităţii, prin raportarea la valorile corespunzătoare care caracterizează binarele respective, s-au putut constata următoarele:

— pentru topiturile de tip ALCOA, primele adaosuri de $AlCl_3$ influenţează foarte mult conductivitatea şi viscozitatea. (Astfel, de exemplu, pentru amestecul cu 6%$AlCl_3$, k scade — la 700° — cu aproximativ 20% faţă de valoarea corespunzătoare a binarului NaCl—LiCl [20];

— prin contrast, influenţa adaosurilor iniţiale de $AlCl_3$ asupra valorilor k, η şi d care caracterizează binarele KCl—LiCl [21—22] şi KCl—$MgCl_2$ [23—25].

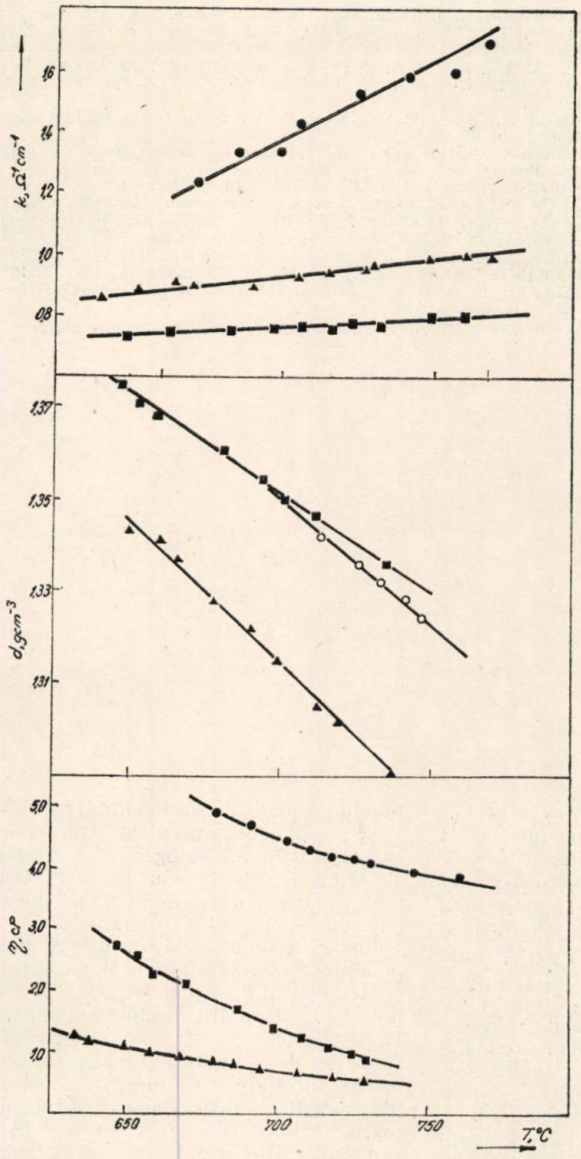


Fig. 3. k, η şi d pentru electroliţi Grothe:
▲ — 45%$AlCl_3$ — 42,4%KCl — 12,8%LiCl; ■ — 44%$AlCl_3$; ● — 41,4% KCl — 14,6%$MgCl_2$; ● — 38%$AlCl_3$ — 38,4%KCl — 15% LiCl — 8,6% $MgCl_2$.

pentru cele două tipuri ternare din clasa amestecurilor de tip Grothe este nesemnificativă, dar, aşa cum s-a arătat anterior, ea se accentuează pe măsura creşterii concentraţiei de $AlCl_3$;

— o altă concluzie ce rezultă din figurile 2 şi 3 este că electrolitul cuaternar de tip Grothe studiat de noi a prezentat o conductivitate electrică sensibil mai ridicată faţă de conductivităţile ambelor tipuri de amestecuri ternare din aceeaşi clasă, la concentraţii comparabile de $AlCl_3$. (Creşterea înregistrată pentru conductivitatea electrolitului cuaternar este — la 700°C — de ~ 30%, respectiv 45% faţă de amestecurile pe bază de KCl—LiCl şi KCl—$MgCl_2$ la un conţinut maxim de $AlCl_3$). În schimb, valorile măsurate pentru viscozităţi sînt mai mari în comparaţie cu toate sistemele de electroliţi studiate.

În sfîrşit, o comparaţie între cele două tipuri de electroliţi dovedeşte evident faptul că amestecurile ALCOA prezintă cea mai ridicată conductivitate. Astfel, la 700°C, pentru electrolitul ALCOA cu 6% $AlCl_3$ este mai mare cu aproximativ 5% faţă de cel mai bun dintre electroliţii Grothe — cel pe bază de LiCl—KCl, cu 10 % $AlCl_3$.

Determinările de volatilitate, confirmă de asemenea, superioritatea electrolitului ALCOA. În figura 4 sînt prezentate curbele de volatilitate la 700°C ale electroliţilor de tip ALCOA şi Grothe.

Studiul fuzibilităţii sistemelor din clasa topiturilor de tip ALCOA şi Grothe a arătat că temperaturile de elaborare a electroliţilor prin topirea directă a amestecurilor sînt în jur de 650°C, cu excepţia electroliţilor ternari ce conţin $MgCl_2$, pentru care temperatura de elaborare creşte cu aproximativ 100°C. Temperaturile de solidificare sînt cuprinse între 520 şi 600°C la electroliţii ALCOA, în timp ce începutul cristalizării este mult mai scăzut în electroliţii Grothe. Electroliţii de tip Grothe, compuşi din $AlCl_3$—LiCl—KCl şi $AlCl_3$—$MgCl_2$—LiCl—KCl, prezintă, pe măsură ce temperatura topiturii scade, domenii de imiscibilitate în care se separă două straturi:

— cel superior, bogat în $AlCl_3$, cu temperaturile de solidificare cele mai scăzute;

— cel inferior, bogat în LiCl, cu temperaturi de solidificare mai ridicate.

Prin urmare, deşi topiturile ALCOA prezintă temperaturi de topire mai ridicate decît cele Grothe, temperaturile lor de solidificare rămîn totuşi cu ~150°C inferioare temperaturii uzuale de electroliză, fapt care permite funcţionarea celulelor de electroliză în regim-tampon. În plus, şi lipsa domeniilor de imiscibilitate pledează în favoarea acestor topituri.

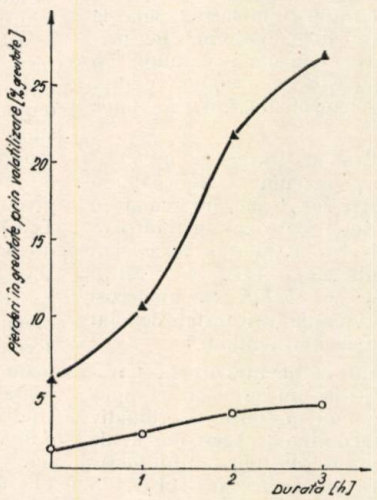


Fig. 4. Comparaţie între volatilitatea electroliţilor de tip ALCOA şi Grothe, la 700°C:
○ — ALCOA: 5% $AlCl_3$ — 47,5% LiCl — 47,5% KCl; ▲ — Grothe 63%$AlCl_3$ — 32,9%KCl — 4,1%LiCl.

Bibliografie

1. PEACEY, J. G. şi DAVESPORT, W. G. Journal of Metals, **26**, 1974, p. 25.
2. DELL, M. B., HAUPIN, W. E., RUSSEL, A. S., JACOBS, S. C., SCHOENER, R. C. şi RACUNAS, B. J. Brevet S.U.A. 178650; 178611; 178895; 178864; 178898 din 1971.
3. GROTHE, H., Brevet Anglia 687758, 1953.
4. GROTHE, H., Brevet Anglia nr. 713192, 1954.
5. GRJOTHEIM, K., KROHN, C. şi OYE, H. Aluminium, **11**, 1975, p. 697.
6. BĂLU I. Metal Bulletin Monthly, aug., 1973, p. 316.
7. HARPER, J. D. Engineering and Minning J. nr. 7., 1973, p. 38, nr. 2., 1973, p. 214.
8. ZUCA, S., TUTELEA, A., GĂGESCU, D., OLTEANU, M. şi BORCAN, R. Rev. Chim., **25**, nr. 3, 1974, p. 201.
9. GROTHE, H., Z., Elektrochem **53**, 1949, p. 362.
10. GROTHE, H. şi PIEL, C. A., Z. Elektrochem. **54**, 1950, p. 210.
11. GROTHE, H. Z. Electrochem., **54**, 1950, p. 216.
12. MOORE R. H. J. Chem. Eng. Data, **8**, 1963, p. 164.
13. MURGULESCU, G. I. şi ZUCA, S. Z. Phys. Chem (Leipzig), **218**, 1961, p. 379.
14. ZUCA, S. şi BORCAN, R. Electrochim. Acta, **15**, 1970, p. 1817.
15. MURGULESCU, G. I. şi ZUCA, S. Rev. Chim. (Acad. R.P.R.), **7**, 1959, p. 227.
16. HOWIE, R. C. şi McMILLIAN, D. W. Inorg. Nucl. Chem. Letters, **6**, 1970, p, 399.
17. BRAUER, G. Handbook of Preparative Inorganic Chemistry Academic Press, Press, New York, I, 1963, p. 905.
18. READING, I. N. J. Chem. Eng. Data, **10**, 1965, p. 1.
19. ZUCA, S. şi COSTIN, R. Rev. Roumaine Chim., **15**, 1970, p. 1831.
20. ZUCA, S. şi OLTEANU, M. Rev. Roumaine Chim., **15**, 1970, p. 1503.
21. ARTSDALEN, E. R. şi YAFFE, I. S. J. Phys. Chem., **59**, 1955, p. 118.
22. ZUCA, S. şi BORCAN, R. Rev. Roumaine Chim., **15**, 1970, p. 1681.
23. HAYASHI, S. şi SAKAI, K. J. J. Chem. Soc. Japan, **76**, 1953, p. 101.
24. LILLEBUEN, B. Teză de doctorat, The Technical University of Norway, Trondheim, Norway, 1969.
25. BONDARENKO, N. V. Zhur. Priklad., Khim, **39**, 1966, p. 2 522.

* * *

recenzie

* * * Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie. Tellur. Teil B2. Verbindungen mit Fluor und Chlor. Teil B3. Verbindungen mit Brom, Jod, Schwefel und Selen. Komplexverbindungen. **Tratatul Gmelin de chimie anorganică. Tellur. Volumul B2. Compuşi cu fluor şi clor. Volumul B3. Compuşi cu brom, iod, sulf şi seleniu. Combinaţii complexe.** Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, vol. B2: 152 pag., 28 fig. (1977); vol. B3: 183 pag., 70 fig. (1978).

Telurul a fost prezentat în tratatul Gmelin în volumul de bază, publicat în 1940, şi în volumul suplimentar B1, publicat în 1976. Volumele B2 şi B3 continuă tratarea compuşilor telurului, prelucrînd literatura publicată pînă la sfîrşitul anului 1973. Volumul B2 prezintă compuşii telurului cu fluor şi clor. Se cunoaşte un singur compus derivat de la telurul divalent, şi anume TeF_2.

Telurul tetravalent formează o tetrafluorură TeF_4, precum şi fluoroanioni de tipul TeF_5^-, TeF_6^{2-}, iar împreună cu oxigenul o serie de oxo- şi hidroxofluoroteluraţi. De la telurul hexavalent derivă hexafluorura TeF_6 şi Te_2F_{10}, anionii TeF_7^- şi TeF_8^{2-} şi numeroşi alţi compuşi. Aceştia sînt trataţi detaliat în prima parte a volumului.

Este interesant de menţionat că tetrafluorura de telur nu este un compus molecular, ci un polimer coordinativ cu telur pentacoordinat. Acest număr de coordinare puţin obişnuit se întîlneşte şi în anionul mononuclear TeF_5^-, în ambele cazuri structura fiind confirmată prin studii roentgenografice.

Hexafluorura de telur este un compus stabil, foarte bine studiat, prin metode fizice variate. În anionii TeF_7^- şi TeF_8^{2-} telurul manifestă din nou numere de coordinare puţin obişnuite.

Din punct de vedere structural sînt deosebit de interesanţi compuşii cu fluor şi oxigen ai telurului, dintre care amintim dimerul ciclic $(TeF_4O)_2$ şi polimerii săi, oxifluorura $(F_5Te)_2O$ şi polimerii $F_5Te(OTeF_4)_nOTeF_5$, fluorooxoteluraţii care conţin anionii TeF_4O^{2-}, $TeF_2O_2^{2-}$, fluorohidroxoteluraţii cu anioni $TeF_4(OH)^-$, acizii fluorohidroxoortotelurici $TeF_n(OH)_{6-n}$ $(n = 1 — 4)$ şi sărurile lor, pentafluorooxoteluraţii a numeroase elemente (inclusiv xenon) conţinînd gruparea —$OTeF_5$ legată covalent.

Volumul B2 tratează şi combinaţiile telurului cu clorul. În sistemul Te—$TeCl_4$ se formează compusul Te_3Cl_2 cu structură polimeră (conţinînd telur di- şi tetravalent). Se cunosc clorurile $TeCl_2$ (compus molecular), $TeCl_4$ (tetramer în stare solidă Te_4Cl_{16}), ioni complecşi mononucleari $[TeCl_n]^{(4-n)+}$ $(n = 1 — 6)$ (de exemplu $TeCl_3^+$, $TeCl_5^-$ şi $TeCl_6^{2-}$), precum şi polinucleari, $Te_2Cl_{16}^{2-}$ şi $Te_3Cl_{13}^+$ (cu structură ciclică); în schimb nu se cunoaşte o hexaclorură.

Volumul B3 prezintă compuşii telurului cu bromul, iodul, sulful şi seleniul, precum şi combinaţiile complexe ale acestui element. Cu brom şi iod, telurul manifestă în mod preferenţial valenţa 4. Tetrabromura $TeBr_4$ a fost detaliat studiată şi sînt prezentate numeroase date despre acest compus. Se mai cunosc ioni complecşi $[TeBr_n]^{(4-n)+}$ $(n = 1 — 6)$. Compuşi similari se cunosc cu telur şi iod.

Un alt capitol al lucrării conţine compuşii cu telur şi sulf, printre care diverse sulfuri (Te_7S_{10}, TeS_2, TeS_3 şi TeS_7), tioteluraţi derivaţi ai ionilor TeS_3^{2+} şi TeS_4^{2-}, compuşi ternari cu telur -sulf-oxigen şi telur-sulf-halogeni (de exemplu $TeSO_3F$, $Te_4(SO_3F)_2$ sau $(F_5TeO)_2SO_2$). Sînt trataţi apoi compuşii cu seleniu ai telurului (mai puţin studiaţi).

Ultimul capitol al lucrării prezintă combinaţiile complexe ale telurului divalent şi tetravalent (se cunosc extrem de puţini complecşi ai telurului hexavalent). Deşi telurul nu este un metal tipic formator de complecşi, se cunosc asemenea derivaţi cu numeroşi liganzi (de exemplu amoniac şi amine, alchilxantogenaţi, ditiocarbamaţi, tiouree şi derivaţii săi, acizi tiofosforici şi selenofosfinici). Numeroase combinaţii complexe ale telurului au fost studiate cu ajutorul difracţiei de raze X; adeseori s-au găsit structuri neobişnuite, datorită dimerizării, formării de cicluri sau realizării unor geometrii de coordinare rare. Se pare că donorul cel mai favorabil formării de complecşi cu telurul este sulful.

Păstrînd standardul ridicat al tratatului Gmelin, cele două volume despre combinaţiile telurului publicate recent constituie o completare valoroasă a literaturii de referinţă despre telur, indispensabilă pentru specialistul interesat în acest domeniu. Este adevărat că pînă în prezent combinaţiile telurului şi-au găsit puţine aplicaţii; totuşi, telurul rămîne un element interesant, mai ales din punctul de vedere al chimiei structurale. Se pare că tratarea telurului şi combinaţiilor sale este încheiată în cele patru volume publicate pînă în prezent. Poate un volum suplimentar, care să sistematizeze literatura apărută după 1973, va fi necesar într-un viitor nu prea îndepărtat.

I. HAIDUC

LICĂ STANCU

Comportarea electrochimică a argintului în soluție de KOH

D.C. 621.357.2: 546.57

In This work it is showed the influence of temperature on the oxidation and reducing of silver. From, the chronophtentiometrical data presented it rezults that by charges and discharges reactions of a sheet of Silver we can obtain un electrode, which can be used inthe cell Zn/KOH/AgO. This influence of the temperature is not obseverd at the nichel electrode.

Utilizarea argintului ca electrod în celulele electrochimice de mare densitate de curent a dus la dezvoltarea unor cercetări de mare amploare pe plan mondial.

Argintul este permeabil la oxigen [1]. Această proprietate a argintului de a permite oxigenului să difuzeze prin el a fost explicată ca fiind cauzată de formarea Ag_2O [2].

Formarea Ag_2O în procesul încărcării acumulatoarelor Zn|KOH|AgO poate fi considerată ca extinderea structurii cristalului de bază prin creşterea lungimii muchiei cubului. Cei doi ioni de oxigen sînt introduşi în cristalul argintului [3, 4]. Distanţa între centrele a doi atomi de argint este acum de 3,336 Å şi cea între argint şi oxigen de 2,043 Å, sugerînd legătură covalentă.

O caracteristică însemnată a Ag_2O pentru utilizarea lui ca masă activă în electrozi o constituie rezistenţa electrică mare, (rezistenţa specifică $\rho = 10^8 \Omega cm$ [5]), care, alături de faptul că Ag_2O este diamagnetic, arată absenţa electronilor neîmperechiaţi (mobili) în cristalul de Ag_2O.

O altă caracteristică care are importanţă specială este solubilitatea Ag_2O în soluţii alcaline. Aceasta creşte cu concentraţia hidroxidului, nereproductibil sugerînd comportare amfoterică [6]. Produsul de solubilitate este de ordinul a $2 \cdot 10^{-8}$ la 25°C [7, 8] şi creşte cu mărirea temperaturii [9]. Solubilitatea argintului şi transportul lui la electrodul de zinc s-au considerat ca stau la baza tuturor problemelor ridicate de celulele zinc-oxid de argint. Această comportare a oxidului monovalent al argintului poate fi cauzată de tendinţa Ag_2O dizolvat în soluţie de KOH de a se descompune, fapt observat de către L a u e [6] şi studiat mai recent de D i r k s e [10, 11]. Soluţiile oxidului de argint (Ag_2O) dizolvat în KOH formează un depozit negru de argint metalic, care apare pe separator. Viteza de descompunere a Ag_2O creşte cu mărirea temperaturii şi, de asemenea, atunci cînd ZnO este în contact cu soluţia [11].

Oxidul bivalent al argintului (AgO), care apare de asemenea în procesul încărcării şi descărcării acumulatoarelor, poate avea formulele: Ag_2O_2, AgO şi $Ag^{I}\,Ag^{III}O_2$. Prima formulă Ag_2O_2 a fost dată în presupunerea că ar fi un peroxid dar nu s-a pus în evidenţă pe cale experimentală. Pînă în prezent, AgO nu a fost preparat în formă pură. Probele care au fost studiate au avut o puritate de 98%. AgO este un semiconductor, care are exces sau deficit de oxigen în reţeaua cristalină [12].

În privinţa solubilităţii, s-a constatat că soluţiile de AgO în KOH au aceeaşi solubilitate ca şi cele ale Ag_2O. Atîta timp cît AgO este prezent în soluţie cu Ag_2O, există numai o valoare a solubilităţii, deoarece AgO se descompune încet la Ag_2O, sau chiar poate să conţină Ag_2O, aşa că probabil cînd se determină valorile solubilităţii sînt prezenţi amb oxizi.

Pe curba de încărcare a electrodului de argint, în soluţii alcaline palierul formării Ag_2O este mai scurt decît cel al AgO. Recent [13], la degajarea oxigenului în timpul încărcării electrodului de argint s-a raportat existenţa Ag_2O_3 ca o fază distinctă.

Punerea lui în evidenţă s-a făcut fie prin studierea reacţiilor la temperatură joasă, fie prin utilizarea metodelor rapide de determinare a parametrilor cinetici [13, 14].

Din lucrările apărute pînă în prezent asupra cineticii şi a factorilor care influenţează oxidarea şi reducerea electrodului de argint în acumulatoare, rezultă că această cinetică nu este complet lămurită [15]. Complexitatea, chiar în timpul formării Ag_2O, de exemplu, constă în faptul că pot să aibă loc mai multe procese paralele în timpul oxidării. Nu există o concordanţă deplină între rezultatele obţinute de diferiţi cercetători. S-a sugerat că o descriere fizică mai completă, cum ar fi mărimea particulei, aria suprafeţei reale, geometria electrodului şi stoichiometria structurală a masei solide, trebuie să fie inclusă în cercetările care se vor face asupra electrozilor de argint. În această lucrare s-a studiat procesul oxidării şi al reducerii argintului pe cale electrochimică în soluţii de KOH 10 M (soluţie care se utilizează ca electrolit în acumulatoare) prin metoda cronopotenţiometriei ciclice, atît la temperatura normală de 25°C, cît şi la 68°C, în vederea obţinerii unor rezultate care să fie folosite la prepararea electrozilor pozitivi.

Partea experimentală şi rezultatele obţinute

Pentru determinarea parametrilor electrochimici ai oxidării şi reducerii electrodului de argint în soluţie de KOH, s-a utilizat metoda cronopotenţiometriei ciclice. Ca generator de curent constant stabilizat s-a utilizat un cronoamperostat Tacussel tip CAM 4.

Celula de electroliză a fost de tip obişnuit, cu trei electrozi, şi prevăzută cu manta de încălzire, pentru obţinerea temperaturii constante. Ca electrod de referinţă s-a utilizat electrodul $Hg|HgO|OH^-$, pentru a se evita potenţialul de contact lichid. Electrodul auxiliar a fost de platină, iar electrodul de lucru a constat dintr-un fir de argint cu $\rho = 0{,}3$ mm, în greutate de $1{,}98 \cdot 10^{-3}$ g, care a fost răsucit şi presat peste un fir de platină sudat electric, prins, la rîndul lui, într-un tub de sticlă. După ciclarea electrodului astfel construit în soluţia de KOH 10 M, electrodul de Ag s-a scos de pe cel de platină şi s-a cîntărit, pentru a se vedea cantitatea de argint care trece în soluţie. În acelaşi mod s-a realizat şi un electrod de nichel în greutate de $1.48{,}10^{-3}$ g, care s-a supus ciclurilor de încărcare-descărcare în mod similar, ştiut fiind faptul că oxizii de nichel sînt mai puţin solubili în soluţiile de KOH. Firul de argint şi cel de nichel au avut 99,99% puritate, iar ceilalţi reactivi utilizaţi au fost chimic puri; la formarea soluţiilor s-a utilizat apă bidistilată. Schema instalaţiei este prezentată în figura 1.

Înainte de a trece la înregistrarea cronopotenţiogramelor pe electrodul de argint, s-a înregistrat la potenţiometru descărcarea hidrogenului şi a oxigenului la diferite viteze pe electrod de platină (fig. 2). După cum rezultă din figură, la inversarea densităţii de curent de polarizare ($i = 10$ μA) de la descărcarea O_2 la descărcarea H_2, cronopotenţiograma prezintă un palier al potenţialului la —0,15 V, pe o durată de 8 s, şi apoi potenţialul saltă rapid la descărcarea hidrogenului. La curenţi mai mari ($i = 30$ μA şi $i = 100$ μA), în perioada de trecere a potenţialului la inversarea polarizării, acest palier dispare. De fapt, apariţia acestui palier de potenţial la o viteză mică de descărcare este atribuită reducerii oxizilor superficiali ai platinei sau oxigenului adsorbit, care se formează pe suprafaţa electrodului la ciclul de oxidare.

Cantitatea de electricitate necesară este destul de mică (în cazul nostru, pentru un fir de platină cu $\varnothing = 0{,}5$ mm şi lungimea de 5 mm, a fost de 80 μC). La curenţi mai mari, procesele au loc mai rapid, şi această cantitate de electricitate devine insesizabilă la inversarea direcţiei de polarizare a curentului. Aceste înregistrări au fost necesare pentru a se cunoaşte

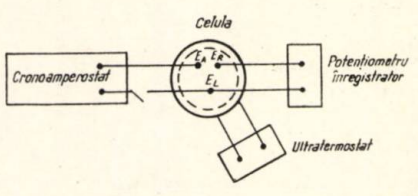


Fig. 1. Dispozitivul de electroliză.

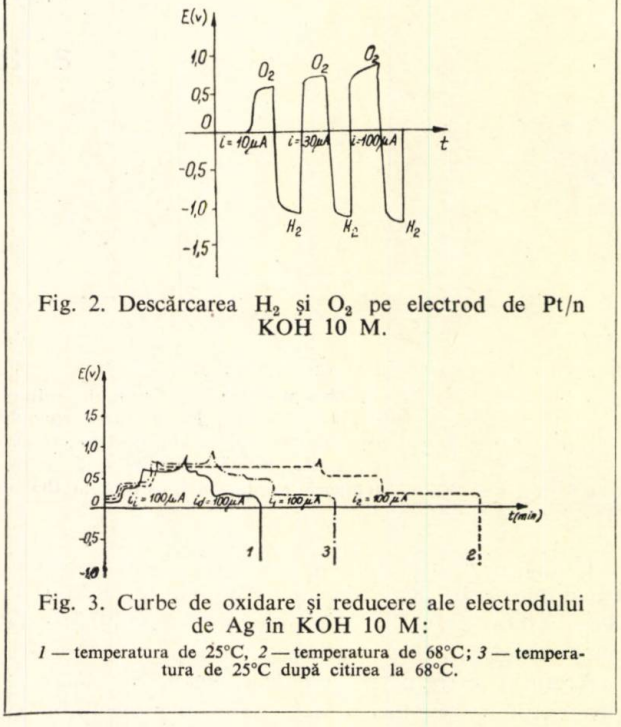


Fig. 2. Descărcarea H_2 şi O_2 pe electrod de Pt/n KOH 10 M.

Fig. 3. Curbe de oxidare şi reducere ale electrodului de Ag în KOH 10 M:
1 — temperatura de 25°C, *2* — temperatura de 68°C; *3* — temperatura de 25°C după citirea la 68°C.

potenţialul la care se inversează curentul pentru înregistrarea cronopotenţiogramelor.

În figura 3 şi în tabelul 1 sînt prezentate datele oxidării şi ale reducerii electrodului de argint înregistrate şi calculate din cronopotenţiograme.

Electrodul de argint construit aşa cum s-a arătat a fost supus ciclurilor de oxidare şi reducere în condiţii de curent constant, la un număr de peste 150 de cicluri. După această tratare, electrodul a fost scos din celula de electroliză, spălat cu apă bidistilată, uscat şi cîntărit din nou şi a avut $1{,}89 \cdot 10^{-3}$ g. Rezultă că în acest proces de ciclare s-a pierdut $0{,}09 \cdot 10^{-3}$ g argint. În figura 3 sînt prezentate trei cronopotenţiograme ciclice tipice înregistrate la 100 μA.

Prima cronopotenţiogramă ciclică este înregistrată la temperatura de 25°C şi ciclul al 10-lea, pe primul palier acel al cuplului Ag/Ag_2O (0,346 V) a acceptat 3000 μC şi pe palierul Ag_2O/AgO (0,604 V) acceptat 7800 μC. La descărcare a dat toată capacitatea încărcată cu un randament de 100%. Pe cronopotenţiogramă sînt scoase în evidenţă vîrfurile care apar atît la oxidare, cînd se face trecerea de la oxidul monovalent la cel bivalent, cît şi la reducere, cînd are loc trecerea de la oxidul bivalent la cel monovalent.

Pe cronopotenţiograma nr. 2 este prezentat acelaşi proces, însă la temperatura de 68°C. Cronopotenţiograma nr. 2 este similară cu prima cu deosebirea că vîrfurile de trecere între cele două paliere de potenţial sînt mult mai mici atît la oxidare, cît şi la reducere, unde aceasta aproape că dispare. În al doilea rînd, capacitatea acceptată la cele două paliere este mult mai mare, 6600 μC la palierul Ag_2O şi 25200 μC la palierul AgO, deci de aproape două ori şi jumătate la primul palier şi de peste trei ori mai mare la palierul al doilea. Spre deosebire însă de prima cronopotenţiogramă, capacitatea dată după încărcare, deşi este o dată şi jumătate mai mare decît cea dată la prima

Tabelul 1

CAPACITATEA ELECTRODULUI DE ARGINT ÎN CURSUL CICLURILOR DE ÎNCĂRCARE-DESCĂRCARE

Nr. crt.	Nr. ciclului	Temperatura, °C	μC încărcare la palierul Ag/Ag_2O	μC încărcare la palierul Ag_2/AgO	μC încărcați total	μC descărcați la palierul AgO/Ag_2O	μC descărcați la palierul Ag_2O/Ag	μC descărcați total	η%	Creștere
1	6	25	3000	9 000	12 000	3 000	7 800	10 800	90,5	
2	10	25	3000	7 800	10 800	3 000	7 800	10 800	100	
3	21	25	3000	8 400	11 400	3 000	8 400	11 400	100	
4	24	68	6000	33 000	39 000	10 200	22 200	32 400	82,5	
5	25	68	6600	25 200	31 800	9 000	18 600	27 600	87,1	
6	28	25	6000	12 000	18 000	4 800	11 400	16 200	90	1,51
7	32	25	6000	9 600	15 600	4 200	10 800	15 000	89,9	1,39
8	34	68	9000	42 000	51 000	13 200	25 800	39 000	76,5	
9	35	68	9000	49 800	58 800	13 200	32 400	45 600	78	
10	39	25	7200	13 200	20 400	6 000	13 200	19 200	94	1,73
11	40	25	7200	1 200	19 400	4 200	13 800	18 000	93	1,67

cronopotențiogramă (25°C), are un randament mai mic 90%.

Pe cronopotențiograma nr. 3 este prezentată comportarea electrodului de argint la ciclul 28, după ce a fost ciclat la temperatură ridicată.

Se observă că această cronopotențiogramă este similară cu prima, cu deosebirea că în acest caz capacitatea acceptată de electrod la oxidare și cea dată la reducere sînt mai mari aproape o dată și jumătate. Vîrfurile de trecere de pe un palier de potențial de oxidare sau reducere sînt păstrate la fel ca la primele cicluri de înregistrări.

În tabelul 1 sînt sintetizate unele rezultate caracteristice încărcării și descărcării electrodului de argint. Apare caracteristic faptul că la primele 20 de cicluri efectuate la temperatura de 25°C sarcina acceptată la palierul Ag/AgO este aproape constantă și egală cu 3 000 μC, sarcină care este aproape egală cu cea pe care o dă la reducerea palierului AgO/Ag_2O. Sarcina (μC) acceptată în timpul încărcării (oxidării) la palierul Ag_2O/AgO este mai mare de 2,5 ori, proces care se produce în mod similar la reducere, însă μC dați nu întotdeauna se obțin cu randament 100%.

Situația este similară cînd se lucrează la temperatură ridicată (68°C); μC obținuți în acest caz dintr-un electrod de aproape 0,002 g Ag sînt într-o cantitate de 5 ori mai mare decît dă electrodul la 25°C.

Revenind apoi cu ciclarea la temperatura de 25°C, se observă o creștere a μC acceptați la cele două paliere, după cum urmează: dublu la palierul Ag/Ag_2O și o dată și jumătate la palierul Ag_2O/AgO. Repetînd ciclarea electrodului la temperatura de 68°C, acesta acceptă 9 000 μC la palierul Ag/Ag_2O (o dată și jumătate față de grupul de ciclări anterioare) și 49 800 μC (o dată și un sfert mai mult) la palierul Ag_2O/AgO. Reciclat din nou, electrodul de argint la 25°C a arătat o sporire a capacității de 1,7 ori mai mult față de capacitatea dată la ciclurile inițiale.

Pentru comparație s-au executat cronopotențiograme cu un electrod de nichel, în aceleași condiții și în greutate similară. Rezultatele sînt prezentate pe figura 4. Se observă că electrodul a acceptat la oxidare, la palierul de 0,45 V, 600 μC și a dat la reducere 480 μC. Repetat la temperatură, cele două cantități de electricitate au rămas aproape aceleași, neprezentînd fenomenul observat în cazul electrodului de argint. Aceasta de altfel era de așteptat, întrucît acumulatoarele $Fe\text{-}Ni_2O_3$ sau $Cd\text{-}Ni_2O_3$ nu se încadrează în sursele de mare densitate de energie, ele au 17 Wh/kg comparate cu 120 Wh/kg cît dă practic acumulatorul Zn/AgO [16].

Discuții

Reacția totală de oxidare a argintului la Ag_2O este:

$$2\,Ag + 2OH^- = Ag_2O + H_2O + 2\bar{e} \qquad (1)$$

S-au obținut diferite relații pentru a se arata dependența supratensiunii de densitatea de curent. Comportare Tafel cu pante de ordinul a 20—30 mV/decadă

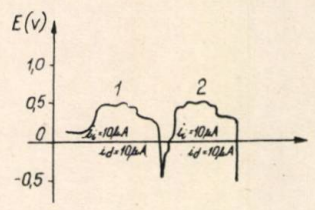


Fig. 4. Curbe de oxidare și reducere ale electrodului de Ni în KOH 10 M:
1 — temperatura de 25°C; *2* — temperatura de 68°C.

se observă la densităţi mici de curent şi la o concentraţie a electrolitului pînă la 1 M KOH [17]. La densităţi de curent mai mari şi la concentraţii de electrolit cuprinse între 7 şi 10M KOH, s-a obţinut, de asemenea, o relaţie liniară între supratensiune şi densitatea de curent [17]. În primul caz, curenţii de schimb erau de ordinul a $10^{-8} - 10^{-6}$ A/cm^2, iar în al doilea, de 2 mA/cm^2.

S-a sugerat [18, 19] că atunci cînd se aplică un cîmp electric la încărcarea acumulatorului Zn | KOH | AgO, electronii pleacă din atomul de argint şi formează ioni Ag^+, într-un cristal deformat de argint. În acelaşi timp, ionii hidroxil din soluţie reacţionează cu argintul pe suprafaţă, pentru a forma un strat de Ag_2O şi ioni H^+. Cînd întreaga suprafaţă este acoperită cu oxid, există deformarea ulterioară a cristalului de argint şi ruperea ionilor OH^-, pentru a forma ioni O^{2-}, care difuzează prin oxid şi îngroaşă stratul de oxid. În acest timp, un al doilea electron este îndepărtat din ionul Ag^+ în stratul Ag_2O şi pot difuza mai mulţi ioni O^{2-}, pentru a forma AgO.

Reacţia totală pentru transformarea Ag_2O la AgO este:

$$Ag_2O + 2OH^- = 2AgO + H_2O + 2e \qquad (2)$$

Această relaţie corespunde celui de-al doilea palier de pe curba de încărcare şi faptul că este mai lung se explică prin aceea că o dată ce tot Ag_2O a fost convertit la AgO are loc în continuare reacţia:

$$Ag + 2OH^- = AgO + H_2O + 2e \qquad (3)$$

Reacţiile de reducere sînt inverse celor de oxidare, aşa că mecanismul va fi invers celui arătat. Aici se pune întrebarea de ce la reducere este mai scurt palierul superior AgO/Ag_2O.

La începutul reducerii, electrodul se descarcă pe palierul AgO/Ag_2O o porţiune aproape egală cu cea a formării palierului Ag_2O la curba de încărcare. Explicaţia ar fi că după ce AgO s-a redus la Ag_2O pe întreaga suprafaţă a electrodului, AgO care rămîne sub acest strat se reduce simultan cu stratul de Ag_2O de suprafaţă format.

Din curba 1 de pe figura 3 rezultă că şi la reducere la densităţi mari de curent apare un vîrf invers celui care apare atunci cînd electrodul este oxidat de la Ag_2O la AgO.

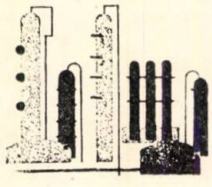
Într-o lucrare anterioară [20] s-a arătat influenţa introducerii ionilor de halogen în electrolitul acumulatoarelor Zn | KOH | AgO, care se manifestă prin dispariţia palierului AgO/Ag_2O şi păstrarea în continuare a capacităţii acumulatorului la palierul Ag_2O/Ag. Aceasta prezintă avantajul că duce la obţinerea unei surse cu o singură tensiune. Trebuie totuşi menţionat faptul că existenţa ionilor de halogen în electrolit măreşte viteza de autodescărcare prin potenţialul mixt care apare în proces.

În concluzie, aici trebuie arătată influenţa pe care o prezintă ridicarea temperaturii asupra proceselor de oxidare şi reducere.

Rezultă că efectuînd mai multe cicluri de încărcare-descărcare pe electrozi formaţi din argint tip placă sau fir, apare posibilitatea ca datorită proprietăţii argintului de a fi permeabil la oxigen să se ajungă, în cazul cînd se lucrează cu fir subţire, la obţinerea unor electrozi capabili să funcţioneze în celulele electrochimice. Această metodă ar fi mult mai uşoară în fabricarea electrozilor pozitivi din argint şi ar duce în acest fel la reducerea preţului de cost al sursei respective.

Bibliografie

1. LATIMER, W. M. şi HILDEBRAND, J. H. Reference Book of Inorganic Chemistry, Ed. III, 1951, p. 103.
2. SIMONS, J. H. J. Phys. Chem., **36**, 1932, p. 652.
3. BARRET, C. S. Structure of Metals — Crystalographic Methodes, Principles and Data — N.Y. (1952) appendix 9, p. 648.
4. DAVEY, W. P. Phys. Rev., **19**, 1922, p. 248.
5. LE BLANC, şi M.. SACHSE, H. Physik Z., **32**, 1931, p, 887.
6. LAUE, E. Z. Anorg. All. gem. Chem. **165**, 325, 1927.
7. JOHNSTON, H. L. CUTA F. şi GARRET, A. B. J. Am. Chem. Soc., **55**, 1933, p. 2311.
8. NÅSÅNEN, R. Snomen Kemistilehti, **16** B, 1—3 (1943); CA. 39, 1796.
9. JELLIMK K. şi GORDON H. Z. Physik. Chem., **112**, 1924, p. 207,
10. DIRKSE, T. P., VANDERHUQT L. A. şi SCHNYDERS, H. J. Inorg. Nucl. Chem. **25**, (7), 1963, p. 859.
11. DIRKSE, T. P. VANDER HART D. şi VRIESENGA J. J. Inorg. Nucl. Chem. **27**, 1965, p. 1779.
12. MC. MILAN, J. A. INORG, J. Nucl. Chem. **13**, **28**, 1960.
13. CASEY E. J. şi MOROZ, W. J. Can. J. Chem. **43**(5), 1199 1965.
14. GORODETSKII, YU. S. Elektrokhimia, **1**, (6), 681, 1965.
15. FLEISCHER A. şi LANDER J. J. „Zinc-Silver oxide batteries", 1971. p. 151,
16. BUSI, J. D. şi TURMER, L.R·J. Electrochem. Soc. **121**, (6). 183 C. p. 1974.
17. DIGNAM, M. J., BARRETT H. M. şi NAGY, G. D. Can. J. Chem. **47**, 1969, p. 4253.
18. DIRKSE T. P. şi DE VRIES, D. B. J. Phys Chem. **63**, 1959, p. 107.
19. DIRKSE, T. P. J. Electrochem. Soc. **106**, 1959,. p. 920.
20. BURLACU I. şi LICĂ, S. Rev. Roumaine Chim. **12**, 1967, p. 1099.



LEONARD BADEA

Optimizarea structurii unei scheme complexe prin programare neliniară*

D.C. 681.142-52

The object of this paper is the development of a mathematical model to determine the optimal structure of a complex flow sheet. The model is based on the concept of distributing the material streams resulting from stages and constituting non-transformed raw materials or intermediate products and the material streams originating from outside the flow sheet in accordance with the considered optimization criterion. The set of constraints consists of linear and nonlinear equations. The linear constraints represent the material balance of the flow sheet. The nonlinear constraints represent the identity of composition of the material streams which are determinative for the flow sheet structure. The objective function is nonlinear and represents the maximum benefit obtainable from the process or the minimum operating costs of the process.

Analiza structurii unei scheme complexe constituită din stadii interdependente este deseori complicată prin existența influențelor reciproce ale unor stadii, ceea ce implică proceduri iterative sau simultane.

Obiectul acestei lucrări îl constituie descrierea unui model matematic pentru determinarea structurii optime a unei scheme complexe constituită din stadii interdependente, cînd se cunosc performanțele stadiilor.

În cazul general, o schemă complexă este formată din stadiile 1, 2, 3, . . ., N, interconectate prin fluxuri de materiale (fig. 1).

Fiecare stadiu poate fi de tip diferit (transformare, separare, transformare și separare, amestecare).

Stadiul poate fi alimentat cu fluxuri de materiale provenite din exteriorul schemei (materii prime proaspete), fluxuri recirculate (materii prime netransformate și produse intermediare) și fluxuri care rezultă de la alte stadii (materii prime netransformate și produse intermediare). Din fiecare stadiu pot rezulta fluxuri de materiale care alimentează alte stadii, fluxuri recirculate și fluxuri distribuite în exteriorul schemei (produse intermediare și produse finite).

Fiecare flux de materiale este constituit din mai mulți componenți (specii).

Modelul este bazat pe conceptul distribuției fluxurilor de materiale care rezultă din stadii și constituie materii prime netransformate sau produse intermediare și al fluxurilor de materiale care provin din exteriorul schemei, în concordanță cu criteriul de optimizare considerat [1, 2]. Modelul reprezintă o dezvoltare a unui model publicat în lucrările [3, 4].

Sistemul de restricții este format din ecuații liniare și neliniare.

Restricțiile liniare reprezintă bilanțul de materiale al schemei.

Restricțiile neliniare reprezintă identitatea compoziției fluxurilor de materiale care constituie materii prime netransformate sau produse intermediare și sînt determinante pentru structura schemei.

Restricțiile care reprezintă bilanțul de materiale al schemei sînt bazate pe principiul „cutiei negre" [5].

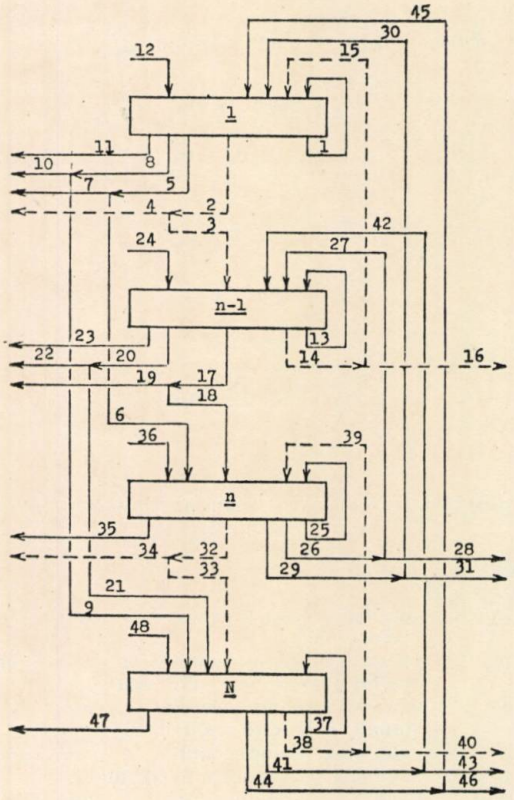


Fig. 1. Schemă complexă:
1 — N — stadiu; 1—48 — flux de materiale.

* Lucrare prezentată la cel de-al 6-lea Congres internațional de inginerie chimică, utilaj chimic și automatizare (CHISA'78), Praga, 21 — 25 august, 1978.

Corespunzător acestui principiu, pentru descrierea bilanțului de materiale al stadiului se folosesc numai performanțele stadiului, structura internă a acestuia nefiind luată în considerare.

Se acceptă, de asemenea, că, din punctul de vedere al modelării bilanțului de materiale, este suficient să se ia în considerare numai două tipuri de stadii [6, 7], și anume:

— de transformare și separare;

— de separare.

Stadiul de transformare și separare are proprietatea de a transforma componenții fluxurilor de materiale care îl alimentează în alți componenți și de a separa componenții rezultați în mai multe fluxuri de materiale.

Stadiul de separare are proprietatea de a separa fluxurile de materiale care îl alimentează în mai multe fluxuri.

Stadiul de transformare și stadiul de amestecare sînt cazuri particulare ale stadiului de transformare și separare, respectiv ale stadiului de separare.

Restricțiile liniare reprezentînd bilanțul de materiale al schemei sînt:

$$g_{i\,(j)} = g_{i\,(oj)} + \sum_{j'=1}^{N} g_{i\,(j'j)} \tag{1.1}$$

$$g_{i(jj)} = c_{i\,(jj)} \sum_{i} g_{i\,(j)} \tag{2.1}$$

$$= c^{(i')}_{i(jj)}\, g_{i'\,(j)} \tag{2.2}$$

$$= c^{(i)}_{i(jj)}\, g_{i(j)} \tag{2.3}$$

$$g_{i(jj')} + g_{i(jj'o)} = \left(c_{i(jj')} + c_{i(jj'o)}\right) \sum_{i} g_{i(j)} \tag{3.1}$$

$$= \left(c^{(i')}_{i(jj')} + c^{(i')}_{i(jj'o)}\right) g_{i'(j)} \tag{3.2}$$

$$= \left(c^{(i)}_{i(jj')} + c^{(i)}_{i(jj'o)}\right) g_{i(j)} \tag{3.3}$$

$$g_{i(jo)} = c_{i(jo)} \sum_{i} g_{i(j)} \tag{4.1}$$

$$= c^{(i')}_{i(jo)}\, g_{i'(j)} \tag{4.2}$$

$$= c^{(i)}_{i(jo)}\, g_{i(j)} \tag{4.3}$$

$$g_{i(j)} = h_{i(j)} \sum_{i} g_{i(j)} \tag{5.1}$$

$$= g_{i(oj)} / h^{(i)}_{i(j)} \tag{5.2}$$

$i = A,B,C,\ldots,W$ $i' = A$ sau B sau C sau ... sau W

$j,j' = 1,2,3,\ldots,N$

unde:

$g_{i\,(j)}$ este cantitatea componentului i care alimentează stadiul j;

$g_{i\,(oj)}$ — cantitatea componentului i care alimentează stadiul j și provine din exterior;

$g_{i\,(jj)}$ — cantitatea componentului i care rezultă din stadiul j și este recirculată;

$g_{i\,(jj')}$ — cantitatea componentului i care rezultă din stadiul j și alimentează stadiul j';

$g_{i\,(jj'o)}$ — cantitatea componentului i care rezultă din stadiul j și este distribuită în exterior deși poate alimenta stadiul j';

$g_{i\,(jo)}$ — cantitatea componentului i care rezultă din stadiul j și este distribuită în exterior;

$\sum_i g_{i(j)}$ — cantitatea totală a componenților i care alimentează stadiul j (capacitatea stadiului j);

$c_{i(jj)}$, $c_{i(jj')}$, $c_{i(jj'o)}$, $c_{i(jo)}$ — fracția de transformare și separare în stadiul j, la o trecere, a cantității totale a componenților i care alimentează stadiul, în cantitatea componentului i care este recirculată, respectiv care alimentează stadiul j', care este distribuită în exterior, deși poate alimenta stadiul j', și care este distribuită în exterior;

$c^{(i')}_{i(jj)}$, $c^{(i')}_{i(jj')}$, $c^{(i')}_{i(jj'o)}$, $c^{(i')}_{i(jo)}$ — fracția de transformare și separare în stadiul j, la o trecere, a cantității componentului i' care alimentează stadiul în cantitatea componentului i care este recirculată, respectiv care alimentează stadiul j', care este distribuită în exterior, deși poate alimenta stadiul j', și care este distribuită în exterior;

$c^{(i)}_{i(jj)}$, $c^{(i)}_{i(jj')}$, $c^{(i)}_{i(jj'o)}$, $c^{(i)}_{i(jo)}$ — fracția de separare în stadiul j, la o trecere, a cantității componentului i care alimentează stadiul în cantitatea componentului i care este recirculată, respectiv care alimentează stadiul j', care este distribuită în exterior, deși poate alimenta stadiul j', și care este distribuită în exterior;

$h_{i(j)}$ — raportul dintre cantitatea componentului i și cantitatea totală a componenților i care alimentează stadiul j;

$h^{(i)}_{i(j)}$ — raportul dintre cantitatea componentului i care provine din exterior și cantitatea componentului i care alimentează stadiul j.

Restricțiile neliniare care reprezintă identitatea compozițiilor fluxurilor de materiale $\sum_i g_{i(jj')\,k(jj')}$ și $\sum_i g_{i(jj'o)\,k(jj')}$ sînt:

$$g_{i(jj')\,k(jj')} \Big/ \sum_i g_{i(jj')\,k(jj')} = g_{i(jj'o)\,k(jj')} \Big/ \sum_i g_{i(jj'o)\,k(jj')} \tag{6}$$

$i = A,B,C,\ldots,W$ $\quad j,j' = 1,2,3,\ldots,N$ $\quad k(jj') = 1,2,\ldots$

unde:

$\sum_i g_{i(jj')\,k(jj')}$, $\sum_i g_{i(jj'o)\,k(jj')}$ este cantitatea fluxului de materiale $k(jj')$ constituit din componenți i care rezultă din stadiul j și alimentează stadiul j', respectiv care este distribuit în exterior deși poate alimenta stadiul j'.

Numărul de ecuații (6) este $n - 1$, n fiind numărul de componenți i ai fluxului $k(jj')$.

Funcția obiectiv este:

$$f_b(\text{opt}) = \max \Bigg[\sum_i \sum_{j=1}^{N} v_{gi(jo)}\, g_{i(jo)} + \sum_i \sum_{j=1}^{N} \sum_{\substack{j'=1 \\ j' \neq j}}^{N} v_{gi(jj'o)}\, g_{i(jj'o)} - \sum_{j=1}^{N} v'_{Sg\,o\,i(j)} \sum_i g^{o}_{i(j)} \left(\sum_i g_{i(j)} \Big/ \sum_i g^{o}_{i(j)} \right)^{a_j} - \sum_{j=1}^{N} \sum_{j'=1}^{j-1} \sum_{k(jj')} v'_{Sgi(jj')\,k(jj')} \sum_i g_{i(jj')\,k(jj')} - \sum_i \sum_{j=1}^{N} v_{gi((oj)}\, g_{i(oj)} \Bigg] \tag{7}$$

$i = A,B,C,\ldots W$ $\quad k(jj') = 1,2,\ldots$

sau:

$$f'_c(\text{opt}) = \min \left[\sum_{j=1}^{N} v'_{Sg\,o_{i(j)}} \sum_i g^o_{i(j)} \left(\sum_i g_{i(j)} \Big/ \sum_j g^o_{i(j)} \right)^{a_j} + \right.$$

$$+ \sum_{j=1}^{N} \sum_{j'=1}^{j-1} \sum_{k(jj')} v'_{Sgi(jj')\,k(jj')} \sum_i g_{i(jj')\,k(jj')} +$$

$$\left. + \sum_i \sum_{j=1}^{N} v_{gi(oj)}\, g_{i(oj)} \right] \qquad (8)$$

$$i = A,B,C, \ldots i, W \qquad k(jj') = 1,2, \ldots$$

unde:

$f_b(\text{opt})$ este beneficiul maxim care poate fi obținut cu ajutorul procesului reprezentat prin schemă;

$f'_c(\text{opt})$ — suma cheltuielilor de fabricație minime ale procesului reprezentat prin schemă;

$\sum_i g^o_{i(j)}$ — capacitatea de referință a stadiului j;

a_j — coeficientul de ridicare la scară a capacității stadiului j;

$v_{gi(jo)}$, $v_{gi(jj'o)}$, $v_{gi(oj)}$ — prețul de vînzare al unității de cantitate $g_{i(jo)}$ — respectiv $g_{i(jj'o)}$ și $g_{i(oj)}$;

$v'_{Sg\,o_{i(j)}}$ — cheltuielile de operare în stadiul j ale unității de cantitate $\sum_i g^o_{i(j)}$;

$v'_{Sgi(jj')k\,(jj')}$ — cheltuielile suplimentare de operare pentru recircularea unității de cantitate $\sum_i g_{i(jj')\,k(jj')}$.

Valoarea lui a_j este dependentă de tipul și capacitatea utilajului considerat. În general se folosesc valori cuprinse între 0,5 și 0,7.

Ecuațiile (1.1)—(6) și (7) sau (8) reprezintă modelul matematic pentru optimizarea structurii unei scheme complexe.

Pentru rezolvarea problemelor rezultate prin aplicarea modelului descris s-a folosit un algoritm bazat pe descompunerea problemei neliniare în mai multe probleme liniare care se rezolvă succesiv.

Valorile funcțiilor obiectiv (7) și (8) au corespuns satisfăcător, în cazul aplicațiilor pentru verificarea modelului, cu valorile obținute prin folosirea unui model bazat pe metoda programării dinamice [8—10].

Bibliografie

1. BADEA, L. Rev. Chim., **25**, 1974, p. 207.
2. BADEA, L. și BELCEA, I., Rev. Chim., **25**, 1974, p. 281.
3. BADEA, L. Rev. Chim., **28**, 1977, p. 1066.
4. BELCEA, I. și BADEA, L. Rev. Chim., **28**, 1977, p. 1171.
5. NAGIEV, M. P. Chem. Eng. Progress, **53**, 1957, p. 297.
6. BADEA, L. Rev. Chim., **26**, 1975, p. 384.
7. BADEA, L. Rev Roumaine Chim., **20**, 1975, p. 1001.
8. BADEA, L. Rev. Chim., **27**, 1976, p. 207.
9. BADEA, L. Rev. Chim., **27**, 1976, p. 317.
10. BADEA, L. Modelarea bilanțurilor de materiale ale schemelor complexe. Ed. tehnică, București. În curs de apariție, 1978.

* * *

cronică

Congresul CHISA '78

Între 20 și 25 august 1978 s-a desfășurat la Praga cel de al 6-lea Congres Internațional de Inginerie chimică, aparatură și automatizare CHISA, organizat de Societatea chimică cehoslovacă și Comitetul de chimie industrială din R. S. Cehoslovacia, ca a 201-a manifestare științifică a Federației Europene de Inginerie Chimică.

La congres au luat parte peste 900 de participanți înregistrați din 34 de țări. Lucrările congresului s-au desfășurat în 18 secțiuni: curgerea fluidelor, amestecare, separare solid-fluid, fluidizare, transfer de căldură, echilibre lichid-vapori, distilare-absorpție, proiectarea aparaturii, sublimare, proiectarea coloanelor, extracție lichid-lichid, permeație, radioizotopi, adsorpție, ingineria reactoarelor, controlul proceselor, inginerie de sistem, protecția mediului.

Lucrările s-au desfășurat la Universitatea tehnică din Praga (CVUT) și s-au caracterizat printr-un înalt nivel științific. Multe lucrări au prilejuit discuții ample în legătură cu progresele realizate dar s-au prezentat și rezultatele obținute în direcții în care continuarea eforturilor nu este justificată în viitor. Congresul a prilejuit reîntîlnirea mai multor specialiști care au participat și la ediții anterioare, remarcîndu-se, mai ales în secțiile în care tematica este strîns legată de cercetarea fundamentală, ca de ex. la « Echilibre lichid-vapori », continuitatea unor preocupări și direcții de cercetare, favorizată de interesul deosebit pentru problemele respective și schimbul viu de informații valoroase și de opinii prilejuit de congres.

Dintre lucrările cu care s-au înscris specialiști din R. S. România la acest congres se menționează cele prezentate de L. Badea („Optimizarea structurii unei scheme complexe prin programare neliniară") și F. Gothard și colaboratorii („Relație între parametrii ecuației Wilson pentru excesul de energie liberă" și „Calculul volumelor ortobare cu ajutorul unei ecuații Rackett modificate").

Trebuie menționată ospitalitatea gazdelor și atenția pe care au acordat-o oaspeților atît pentru a face cît mai plăcută șederea la Praga, cît și pentru a înlesni dialogul creator între participanți și în afara orelor rezervate programului oficial. Și cu această ocazie s-au născut numeroase idei valoroase și s-au inițiat noi colaborări atît în direcțiile de cercetare tradiționale, cît și în direcții care au fost conturate în lucrările expuse sau cu ocazia discuțiilor pe marginea acestora.

FR. GOTHARD

OCTAVIAN IORDACHE
CONSTANTIN MIRCIOIU

Modelarea stratului fluidizat prin lanțuri polistochastice

D.C. 66.096.5

A discrete polystochastic model is utilised to characterize the particles mixing in a fluidised bed. Such a model is founded on the physical hypothesis that the particles motions are the stochastic superposition of only two elementary transport processes. Finally an exact and an asymptotic model based on the ergodic theorem for Markov chains are numerically tested.

Datorită ciocnirilor între particule și șocurilor neregulate ale fluidului, mișcarea particulelor solide în stratul fluidizat are un caracter dezordonat [1]. Principalele caracteristici ale acestei mișcări complexe pot fi simulate cu ajutorul unui lanț polistochastic.

În modelarea polistochastică a fenomenelor de transfer se pornește de la ipoteza fizică potrivit căreia fenomenul este rezultatul suprapunerii mai multor procese elementare; particulele transportoare trec de la un proces elementar la altul după reguli date de un proces aleator, de conexiune.

În acest fel un proces polistochastic apare ca rezultatul conexării stochastice a mai multor procese componente.

În această lucrare se consideră că particulele solide pot urma fie un proces de deplasare în sus, fie unul de deplasare în jos cu viteză constantă și că trecerea de la un proces elementar la celălalt se face conform unui proces de conexiune markovian cu două stări.

Utilizarea în această lucrare a proceselor cu parametru discret (lanțuri) duce la concluzii asemănătoare cu cele obținute pe baza proceselor cu parametru continuu (procese propriu-zise) [2].

Modelul

Se consideră că deplasarea particulelor în strat se face prin pași de lungime egală, parcurși în intervale de timp egale. Se notează $j = 0, 1, 2, \ldots$ poziția pe care o are o particulă, cu $n = 0, 1, 2, 3, \ldots$ numărul de pași efectuați și se indexează prin $k = 1$, și $k = 2$ procesul de deplasare a particulei în sus și, respectiv, în jos. Probabilitățile de schimbare a tipului de deplasare $(p_{ek})_{e,\, k \in \{1,2\}}$ formează o matrice de trecere $P = \begin{pmatrix} p_{11} & p_{12} \\ p_{21} & p_{22} \end{pmatrix}$. Dacă lanțul ce conexează, procesul de deplasare este markovian, matricea P este stochastică, adică este formată din elemente nenegative și are suma elementelor din fiecare linie egală cu unitatea [3].

Se notează cu $u_1\,(n, j)$ $[u_2\,(n, j)]$ probabilitatea ca o particulă ce se deplasează în sus [jos] să ajungă în poziția j după n pași. Cu notațiile deja precizate rezultă modelul:

$$u_1(n,j) = p_{11}\, u_1(n-1,\, j-1) + p_{21}\, u_2(n-1,\, j-1) \quad (1)$$

$$u_2(n,j) = p_{22}\, u_2(n-1,\, j+1) + p_{12}\, u_1(n-1,\, j+1) \quad (2)$$

Conform relației (1) particulele de tipul 1 care ajung în j la pasul n provin fie dintre particulele de tipul 1 ajunse în $j-1$ la pasul $n-1$ și care își păstrează același tip de deplasare, fie dintre particulele de tipul 2 ajunse în $j-1$ la pasul $n-1$ și care își schimbă tipul de deplasare.

Din punct de vedere practic interesează mărimea $u(n, j) = u_1\,(n, j) + u_2\,(n, j)$, adică probabilitatea ca o particulă să se afle în poziția j după n pași, indiferent de sensul în care ajunge acolo. Din (1) și (2) se obține prin eliminare relația de recurență:

$$u(n,j) = (1 - p_{11} - p_{22})\, u(n-2,j) + p_{11}\, u(n-1, j-1) + p_{22}\, u(n-1, j+1) \quad (3)$$

care permite calculul distribuției particulelor în timp și spațiu. Relația (3) implică doi pași, ceea ce corespunde faptului că lanțul polistochastic nu este markovian.

Comportarea asimptotică

În continuare se arată că pentru un număr mare de pași comportarea sistemului poate fi aproximată prin relații de recurență corespunzătoare unui lanț markovian de mers la întîmplare.

Se pornește de la observația că matricea P dă probabilitățile de trecere de la tipul 1 la tipul 2 de deplasare într-un singur pas (de la $n-1$ la n). Pentru un număr n de pași probabilitățile de trecere sînt elementele matricii P^n, puterea n a matricii P [3]. Pe măsură ce numărul de pași crește, probabilitățile de trecere în n pași pot tinde către limite independente de starea inițială. În cele ce urmează se calculează $\lim_{n\to\infty} P^n$ și se înlocuiesc probabilitățile de trecere $(p_{ek})_{e,k \in \{1,2\}}$ din relațiile (1) și (2) cu elementele matricii-limită. În acest scop se utilizează următoarea teoremă ergodică [3].

Teoremă: Dacă P este o matrice de trecere regulată, atunci P^n converge cînd $n \to \infty$ către o matrice stochastică stabilă pozitivă $\Pi = e\pi'$, unde $\pi = (\pi_k)_{k \in \{1,2\}}$ este un vector de probabilitate cu toate componentele nenule, şi anume vectorul propriu la stînga asociat valorii proprii $\lambda_1 = 1$. Există o constantă $a > 0$ astfel încît:

$$|p_{ek}^{(n)} - \pi_k| \leqslant an^{m_2-1}|\lambda_2|^n \qquad (4)$$

oricare ar fi stările e, $k \in \{1, 2\}$ şi numărul natural n.

În relaţia (4) s-a notat cu λ_2 cealaltă valoare proprie a matricii P, cu m_2 — multiplicitatea ei algebrică şi cu $p_{e,k}^{(n)}$ — probabilitatea de trecere de la tipul e la tipul k în n paşi (element al lui P^n).

Dacă toate elementele $(p_{e,k})_{e,k \in \{1,2\}}$ sînt strict pozitive, atunci matricea P este regulată [3]. Vectorul e are toate elementele egale cu unitatea, iar π' este transpusul vectorului π. Se poate arăta uşor că valorile proprii ale matricii P sînt $\lambda_1 = 1$ şi $\lambda_2 = 1 - p_{12} - p_{21}$. Vectorul propriu $\pi = \begin{pmatrix}\pi_1\\ \pi_2\end{pmatrix}$ se poate obţine din ecuaţia $\pi' P = \pi'$ [3], ceea ce duce la sistemul:

$$\pi_1 p_{11} + \pi_2 p_{21} = \pi_1 \qquad (5)$$
$$\pi_1 p_{12} + \pi_2 p_{22} = \pi_2$$

Din (5), ţinînd cont de faptul că $\pi_1 + \pi_2 = 1$ (întrucît π este vector de probabilitate), se obţine:

$$\pi_1 = \frac{p_{21}}{p_{12} + p_{21}} \; ; \; \pi_2 = \frac{p_{12}}{p_{12} + p_{21}} \qquad (6)$$

Conform teormei matricea-limită este:

$$\Pi = e\pi' = \begin{pmatrix}\pi_1 & \pi_2\\ \pi_1 & \pi_2\end{pmatrix}$$

Dacă se înlocuiesc elementele lui P din relaţiile (1) şi (2) cu elementele corespunzătoare ale matricii Π şi se însumează cele două ecuaţii se obţine:

$$u(n,j) = \pi_1 u(n-1, j-1) + \pi_2 u(n-1, j+1) \qquad (7)$$

Relaţia (7) corespunde mersului la întîmplare unidimensional [4] al cărui corespondent la procese cu parametru continuu este difuziunea [5].

Fie $n = 1$ în relaţia (4). Deoarece $p_{ek}^{(1)} = p_{ek}$ şi $\lambda_2 = 1 - p_{12} - p_{21}$ cu multiplicitatea $m_2 = 1$ se poate lua:

$$a = \max |p_{ek} - \pi_k| \quad e, k \in \{1, 2\} \qquad (8)$$

Din (7) şi (8) rezultă că:

$$|p_{e,k}^{(n)} - \pi_k| \leqslant \max_{e,k \in \{1,2\}} |p_{e,k} - \pi_k| (1 - p_{12} - p_{21})^{n+1} \qquad (9)$$

Cu această relaţie se poate estima eroarea făcută prin utilizarea relaţiei de recurenţă (7) în locul relaţiei exacte (3), precum şi numărul n de paşi necesari pentru o apropiere impusă faţă de distribuţia difuzională.

Tabelul 1

DISTRIBUŢIA APROXIMATIVĂ A PARTICULELOR

j \ n	0	1	2	3	4	5	6	7
0	0	1	1	1	1	1	1	1
1	0	0	0,500	0,500	0,625	0,625	0,6875	0,687
2	0	0	0	0,250	0,250	0,375	0,375	0,453
3	0	0	0	0	0,125	0,125	0,218	0,218
4	0	0	0	0	0	0,062	0,062	0,125
5	0	0	0	0	0	0	0,031	0,031
6	0	0	0	0	0	0	0	0,015
7	0	0	0	0	0	0	0	0

Tabelul 2

DISTRIBUŢIA EXACTĂ A PARTICULELOR

j \ n	0	1	2	3	4	5	6	7
0	0	1	1	1	1	1	1	1
1	0	0	0,750	0,750	0,797	0,797	0,826	0,826
2	0	0	0	0,562	0,562	0,633	0,633	0,679
3	0	0	0	0	0,422	0,422	0,501	0,501
4	0	0	0	0	0	0,316	0,316	0,395
5	0	0	0	0	0	0	0,237	0,237
6	0	0	0	0	0	0	0	0,178
7	0	0	0	0	0	0	0	0

Utilizarea practică a modelelor (3) şi (7)

Distribuţiile de probabilitate $u(n, j)$ caracterizează circulaţia şi amestecarea particulelor solide în stratul fluidizat. Ele permit simularea numerică a fenomenelor care au loc la introducerea în strat a unor particule solide marcate. Astfel de experienţe au fost interpretate pe baza modelului de difuziune a lui F i c k [6, 7], care reprezintă analogul continuu al mersului la întîmplare [7].

După cum a demonstrat încă din 1947 K a c [5], modelul (7) corespunde difuziunii în cazul în care $\pi_1 = \pi_2$ şi, respectiv, difuziunii cu convecţie în cazul în care $\pi_1 \neq \pi_2$.

Pentru exemplificare s-a lucrat cu matricea de trecere $P = \begin{pmatrix}0{,}75 & 0{,}25\\ 0{,}25 & 0{,}75\end{pmatrix}$. Această alegere corespunde unei fluidizări intense pentru care circulaţia de ansamblu joacă un rol mai important decît mişcarea local dezordonată a particulelor.

Matricea-limită corespunzătoare este $\Pi = \begin{pmatrix} 0{,}5 & 0{,}5 \\ 0{,}5 & 0{,}5 \end{pmatrix}$ iar relațiile de recurență (3) și (7) devin:

$$u(n,j) = \frac{1}{2} u(n-1, j-1) + \frac{1}{2} u(n-1, j+1) \quad (10)$$

$$u(n,j) = -\frac{1}{2} u(n-2, j) + \frac{3}{4} u(n-1, j-1) + \frac{3}{4} u(n-1, j+1) \quad (11)$$

Dacă se presupune că particulele marcate corespund unui semnal treaptă ca în experiențele lui M a s s i m i l l a [7], condițiile inițiale și limită devin $u(o, j) = 0$ și $u(n, o) = 1$.

În tabelele 1 și 2 sînt prezentate rezultatele calculului cu relațiile (10) și, respectiv, (11).

Se observă că modelele (3) și (7) concordă calitativ cu experiențele [7] și că deosebirile dintre distribuția exactă și cea aproximativă scad în timp.

Utilizarea modelelor discrete ca cel din lucrare este puțin frecventă în literatură, deoarece se consideră, nu întotdeauna în mod justificat, că modelele continue sînt mai comode pentru calcul decît cele discrete.

Relațiile de recurență (10) și (11) permit simularea printr-un algoritm foarte simplu a fenomenului complex de fluidizare. Principalul dezavantaj al modelului prezentat constă în dificultatea interpretării parametrilor săi din matricea de trecere P cu ajutorul parametrilor folosiți la modelele continue (viteză, coeficient de amestecare etc.).

Bibliografie

1. FLOAREA, O., JINESCU, G. Procedee intensive în operațiile de transfer Ed. tehnică, București, 1976.
2. IORDACHE, O. Rev. Chim, **28**, nr. 10, 1977
3. IOSIFESCU, M. Lanțuri Markov finite și aplicații. Ed. tehnică, București, 1977.
4. IOSIFESCU, M., TĂUTU, P. Stochastic processes and applications in biology and medicine. I. Theory, Ed. Academiei R.S.R., București, Springer Verlag, Berlin, 1973.
5. KAC, M. Amer. Math. Monthly **54**, 1947, p. 369.
6. JINESCU, G, Stud. cerc. chim., **20**, nr. 3, 1972, p. 335
7. MASSIMILLA, L., BRACALE, S. Ricerca Sci., **27**, 1957, p. 1509.

* * *

recenzie

M. GURAN: „**Fierul**" Editura tehnică București, 1978, 242 pag.

Monografia lui M. Guran intitulată „Fierul", structurată pe 12 capitole face parte din seria „Substanțe minerale utile" prin care Editura tehnică își propune să prezinte metale care condiționează în prezent dezvoltarea industriei mondiale. După o prezentare istorică a dezvoltării exploatării și metalurgiei fierului din comuna primitivă și pînă în prezent, în capitolul 1 se face o analiză a producției mondiale de oțel, fontă și minereu de fier. În același context se fac referiri ample la producția de fier în RSR.

În capitolul 2 se trec în revistă proprietățile fizico-chimice ale fierului insistîndu-se asupra diagramei, care redă transformările alotropice ale fierului și a diagramei de echilibru a aliajelor fier-carbon. În continuare sînt discutate în capitolul 3 ciclul geochimic al fierului și caracteristicile principalelor minerale și minereuri de fier. Aceste considerații sînt utilizate în capitolul 4 „Zăcămintele de minereuri de fier" în care se adaptează o clasificare a zăcămintelor de fier după prof. Petrulian (avînd la bază criteriul genetic) și apoi se discută după ultimile evaluări situația zăcămintelor de fier pe plan mondial și național. Ponderea mare acordată acestui capitol în economia cărții (55 p) și informația deosebită utilizată de autor sînt justificate de interesul pe care-l prezintă această problemă pentru economiști, geologi, inginerii de mine. În capitolul 5 se dau noțiuni sumare asupra metodelor utilizate în prospecțiune și explorări cu particularizări la explorarea zăcămintelor de fier. Metodele de exploatare a zăcămintelor de fier *la zi* (cu discuția limitelor raționale de exploatare) și *în subteran* sînt analizate în capitolul 6. Pentru numeroasele metode de exploatare în subteran (peste 150 p.) este dată o clasificare după Agoșcov bazată pe criteriul adecvat al stării spațiului de abataj în momentul exploatării.

Capitolele 7—11 sînt deosebit de interesante pentru specialiștii în mineralogie și metalurgie. Se examinează tendințele noi în valorificarea minereurilor de fier impuse de exploatarea furnalelor înalte: operațiile de pregătire a mineralelor prăfoase și concentratelor pentru topire, prelucrarea mineralelor de fier prin reducerea directă, elaborarea fontei brute și speciale, a oțelului, a diferitelor aliaje de fier.

Ultimul capitol este destinat aspectelor economice, problemelor de marketing și prognoză. Analizînd conjunctura pieții în domeniul materiilor prime și a principalelor produse siderurgice pe ultimii 10 ani autorul ajunge la concluzia că ea joacă un rol determinant în orientarea producției și impulsionarea progresului tehnico-științific. De asemenea autorul analizează aici criteriile principale de estimare a rentabilității punerii în exploatare a unui zăcămînt de fier. Autorul examinează apoi tendințele generale de desvoltare a capacităților de producție în domeniul siderurgiei la nivel mondial conform studiilor de prognoză pe termen scurt (pînă în anul 2000) și lung (după anul 2000).

Materialul prezentat a fost alcătuit pe baza consultării a 40 referințe bibliografice. Lucrarea interesează prin calitatea informației pe care o conține, pe specialiștii din industria minieră, siderurgică (laboratoare și producția de furnal) pe economiști. Poate fi de asemenea utilizată ca material suplimentar în asimilarea cunoștințelor despre fier în institute și licee tehnice de specialitate.

CRISTINA MANDRAVEL

ILIE CHEȚA
GHEORGHE SORESCU
COSTICĂ STRĂTULĂ

O nouă metodă rapidă de calcul al absorbției în sistem multicomponent

D.C. 69.07:541.123

A new rapid method for calculating the absorption in multicomponent system based on the Kremser-Brown rapid method is suggested. This method allows to calculate much more exactly the absorbent ratio and leads to values which are very close to those obtained by a rigorous method. The conclusions are based on comparative calculus performed for 45 absorption cases in multicomponent system.

În multe operații din industria petrolului, petrochimică și chimică este necesară absorbția unuia sau mai multor componenți dintr-un flux gazos într-un lichid absorbant. În urma procesului de absorbție rezultă, conform figurii 1, un gaz sărac și un absorbant bogat, cu care se alimentează de obicei, o coloană de desorbție sau de fracționare, în scopul regenerării și recirculării absorbantului, precum și al recuperării componenților absorbiți.

În cele mai multe procese de absorbție sînt implicate hidrocarburile, dar sînt și cazuri în care intervin și alți componenți. Indiferent de natura chimică a amestecului de separat, principiile privind calculul absorbției sînt aceleași.

Pentru coloanele de absorbție în sistem multicomponent (cînd se absorb simultan doi sau mai mulți componenți), calculul este mult mai complex decît în cazul absorbției unui singur component, mai ales cînd coloanele respective sînt prevăzute cu refierbător, răciri laterale etc.

Metodele cunoscute pentru calculul absorbției în sistem multicomponent pot fi grupate astfel:

— metode rapide, cum sînt: metoda Kremser-Brown, metoda Horton-Franklin, metoda Edmister [1],

— metode riguroase, ca de exemplu: metoda factorului de stripare, metoda matricei tridiagonale [1, 2, 3].

Primele metode se bazează pe o serie de ipoteze de simplificare, acestea, în unele cazuri, satisfăcînd cerințele de calcul, dar în alte situații pot determina erori mari. În aceste din urmă condiții, trebuie să se facă apel la metodele riguroase de calcul, din taler în taler, bazate pe relațiile de echilibru, de bilanț material și de bilanț termic. Datorită complexității calculului, aplicarea metodelor riguroase se face, însă, cu ajutorul unui calculator electronic.

Metodele rapide, care dau o soluționare aproximativă a problemei de absorbție, sînt folosite în prezent în cazul în care nu se dispune de calculatoare electronice capabile de o soluție riguroasă și cînd datele de echilibru lichid-vapori și de entalpii disponibile nu sînt suficient de exacte, încît să justifice folosirea metodelor riguroase. De asemenea, în cazul unor studii care necesită variante de proiectare, în scopul alegerii soluției sau variantei optime, un număr mare de cazuri pot fi rezolvate rapid cu aceste metode, urmînd ca soluția optimă finală să se stabilească pe calculator cu ajutorul metodelor riguroase. Acest procedeu economisește un timp de calculator deosebit de prețios, știut fiind faptul că timpul cerut de o metodă riguroasă este de obicei de zece sau mai multe ori mai mare decît cel cerut de metodele rapide. Dacă nu se dispune de un calculator, se apelează la metode rapide, deoarece timpul cerut în unele cazuri de aplicarea prin calcul manual a unei metode riguroase de calcul este prohibitiv. Metodele rapide se pot utiliza cu succes în activitatea de conducere a coloanelor de absorbție cu calculatoare de proces. În astfel de cazuri, la anumite momente sînt necesare estimări rapide ale rației de absorbant, care nu pot fi efectuate prin algoritme riguroase, întrucît cer un timp mare de calcul și, ca urmare, operarea coloanei nu se mai poate face „în timp real". Uneori, folosirea metodelor riguroase este nejustificată, datorită faptului că nivelul ridicat de precizie a acestora este în mare parte diminuat de erorile de măsură ale aparatelor de automatizare.

Utilizarea metodelor rapide de calcul duce la o soluționare aproximativă a problemei, exactitatea lor depinzînd de presiunea de lucru, de compoziția

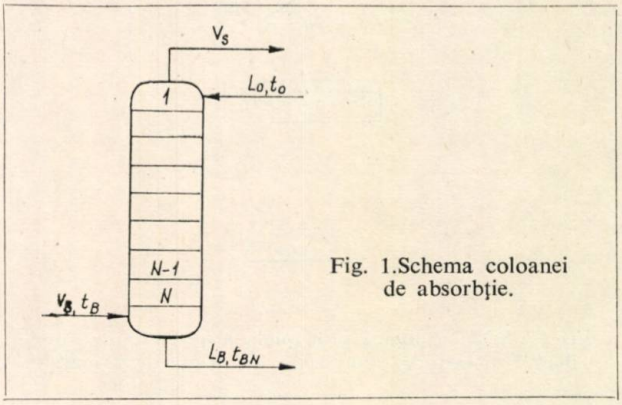


Fig. 1. Schema coloanei de absorbție.

gazului care alimentează absorberul şi, mai ales, de cantitatea absorbită.

Astfel, în cazul absorbţiei unor cantităţi mici de hidrocarburi dintr-un gaz sărac (conţinut mic de hidrocarburi C_{3+}), metoda Kremser-Brown indică o raţie de absorbant foarte apropiată de cea rezultată prin metoda riguroasă; dimpotrivă, în cazul absorbţiei unor cantităţi mari de hidrocarburi dintr-un gaz bogat (conţinut mare de C_{3+}) metoda Kremser-Brown indică o raţie de absorbant cu mult mai mare faţă de metoda riguroasă.

Prezentarea metodei

Conform noii metode (de fapt o modificare a metodei Kremser-Brown), calculul decurge în felul următor:

1. Se fixează următoarele variabile: numărul de talere teoretice, presiunea de lucru, gradul de recuperare a componentului-cheie, compoziţia gazului de alimentare, temperatura gazului de alimentare, temperatura absorbantului sărac.

2. Se estimează temperaturile de la vîrful şi baza absorberului. Ţinînd seamă că procesul de absorbţie este exoterm, pentru temperaturile de la vîrf şi bază se recomandă valorile rezultate din relaţiile:

$$T_V = T_0 + (0{,}5 \ldots 4) \quad (1)$$

$$T_B = T_V + (0 \ldots 14) \quad (2)$$

3. Se efectuează calculul conform metodei Kremser-Brown [1], din care rezultă cantităţile absorbite din fiecare component şi necesarul de absorbant (L_0); se verifică apoi, prin bilanţ termic, temperaturile presupuse la punctul 2.

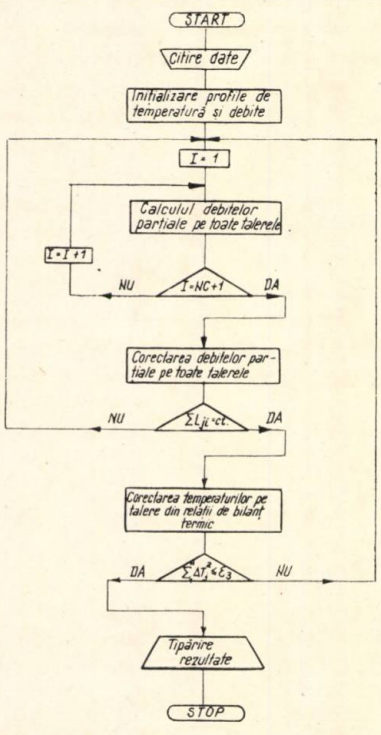


Fig. 2. Schema logică principială a programului de calcul prin metoda riguroasă a factorului de stripare.

Calculul se consideră terminat cînd temperaturile presupuse la punctul 2 concordă cu acelea rezultate din bilanţul termic de la punctul 3, în limita unei precizii impuse.

4. Se recalculează debitul de absorbant sărac, în funcţie de cantităţile absorbite din fiecare component şi de temperatura de la baza coloanei (rezultată la punctul 3), prin relaţia punctului de fierbere scrisă sub forma:

$$L_o = \frac{\sum_{i=1}^{N_C} K_{i,N} N_{ai} - \sum_{i=1}^{N_C} N_{ai}}{1 - K_{ab,N}} \quad (3)$$

5. Se calculează din bilanţul termic temperatura de la baza coloanei (temperatura de la vîrf se consideră practic constantă), folosind debitul de absorbant sărac rezultat din ecuaţia (3).

6. Se recalculează debitul de absorbant sărac, prin relaţia (3), folosind ca temperatură valoarea rezultată la punctul 5.

Calculele de la punctele 5 şi 6 se repetă pînă cînd diferenţa între două valori succesive ale lui L_0 este mai mică decît o valoare impusă.

Rezultate obţinute

Metoda propusă a fost testată comparativ cu metoda Kremser-Brown şi cu metoda riguroasă a factorului de stripare, pe un număr de 45 de cazuri foarte diferite în privinţa presiunii de lucru şi a compoziţiei gazelor de alimentare, şi anume:

— amestecuri de gaze de diverse compoziţii (tabelul 1);

— presiuni de lucru de: 10, 6, 4 şi 2 ata;

— grade de absorbţie a componentului-cheie (etanul) cuprinse între 0,14 şi 0,65;

S-au menţinut constante următoarele:

— temperatura gazelor de alimentare, 303 K;

— temperatura absorbantului sărac, 313 K;

— numărul de talere teoretice, 8;

— absorbantul a fost asimilat cu *n*-decanul.

Tabelul 1

COMPOZIŢIILE FLUXURILOR DE ALIMENTARE, kmoli/h

Hidrocarbura	I	II	III	IV
C_1	89,00	75,00	60,00	40,00
C_2	6,82	15,00	15,00	18,00
C_3	2,54	5,00	12,00	17,00
n-C_4	1,27	3,00	8,00	17,00
n-C_5	0,37	2,00	5,00	8,00
Total	100,00	100,00	100,00	100,00

În fiecare caz s-a calculat debitul de absorbant sărac (L_O), necesar obţinerii gradului de absorbţie dorit, prin cele trei metode.

Pentru metoda riguroasă a factorului de stripare a fost întocmit un program în FORTRAN IV pentru calculatorul electronic FELIX C-256. Schema logică principială a programului este prezentată în figura 2.

Tabelul 2

REZULTATE OBȚINUTE

Nr. crt.	Amestec	π	φC_a	L_{OK}	L_{OKC}	L_{OR}	$\frac{L_{OK}-L_{OR}}{L_{OR}} 10^2$	$\frac{L_{OKC}-L_{OR}}{L_{OR}} 10^2$
1	II	10	0,139	45,274	45,126	45,000	0,610	0,280
2	II	10	0,310	105,598	102,515	104,020	1,510	−1,450
3	II	10	0,415	143,716	137,329	138,700	3,600	−1,000
4	I	10	0,207	72,414	71,869	72,160	0,350	−0,400
5	I	10	0,311	110,108	108,722	109,150	0,876	−0,390
6	I	10	0,416	148,417	145,809	146,350	1,410	−0,370
7	III	10	0,176	54,134	54,910	55,470	−2,400	−1,000
8	III	10	0,288	92,656	88,070	90,090	2,800	−2,200
9	III	10	0,410	136,118	122,770	125,650	8,300	−2,300
10	I	6	0,200	118,378	117,540	117,540	0,710	−0,200
11	I	6	0,302	178,140	176,347	177,300	0,470	−0,530
12	I	6	0,404	241,120	237,112	237,500	1,500	−0,170
13	II	6	0,199	113,580	110,480	111,600	1,800	−1,000
14	II	6	0,304	175,660	168,970	169,900	3,400	−0,550
15	II	6	0,412	240,370	228,870	229,740	4,600	−0,380
16	III	6	0,212	115,308	107,440	109,880	5,000	−2,200
17	III	6	0,339	190,080	169,520	172,200	10,300	−1,600
18	III	6	0,480	274,580	234,912	236,110	16,200	−0,500
19	IV	6	0,210	106,380	95,790	99,150	7,300	−3,400
20	IV	6	0,372	200,640	158,767	162,350	23,500	−2,200
21	IV	6	0,571	318,830	227,900	227,900	39,800	0,000
22	I	4	0,201	183,730	181,830	181,770	1,100	0,030
23	I	4	0,303	278,254	273,230	273,740	1,650	0,180
24	I	4	0,406	374,495	366,880	366,060	2,300	0,220
25	II	4	0,202	179,940	174,850	175,730	2,400	−0,500
26	II	4	0,308	277,380	266,180	266,600	4,050	−0,150
27	II	4	0,418	380,108	359,260	358,200	6,100	0,290
28	III	4	0,216	186,440	172,260	174,100	7,100	−1,050
29	III	4	0,343	301,271	267,077	268,500	12,100	−0,560
30	III	4	0,486	433,150	366,978	364,640	18,700	0,640
31	IV	4	0,408	350,240	267,106	267,800	30,800	−0,260
32	IV	4	0,606	537,930	373,153	368,290	46,000	1,320
33	IV	4	0,235	194,014	166,909	169,500	14,500	1,540
34	I	2	0,204	363,360	361,300	361,820	0,425	−0,140
35	I	2	0,307	549,570	543,840	543,810	1,060	0,000
36	I	2	0,412	738,950	726,770	726,200	1,750	0,080
37	II	2	0,207	366,560	355,430	355,740	3,040	−0,090
38	II	2	0,314	556,809	534,550	536,600	3,760	−0,390
39	II	2	0,427	760,750	720,300	718,300	5,800	0,290
40	III	2	0,209	364,886	336,214	339,130	7,600	−0,860
41	III	2	0,344	606,230	533,800	534,200	13,500	−0,070
42	III	2	0,486	866,580	730,950	720,500	20,200	1,450
43	IV	2	0,256	439,790	365,102	370,880	18,500	−1,560
44	IV	2	0,441	768,340	571,000	570,220	34,700	0,130
45	IV	2	0,651	1159,260	794,000	772,180	50,000	2,840

În scopul reducerii timpului de calcul, rezolvările prin metodele rapide s-au efectuat cu calculatorul. Schemele logice pentru aceste două programe sînt prezentate în figurile 3 respectiv 4.

Efectuarea calculelor necesită cunoașterea entalpiilor și a constantelor de echilibru ca funcții analitice de temperatură. În acest scop s-au exprimat variațiile entalpiilor cu temperatura, pentru hidrocarburile implicate, în fază lichidă și în fază de vapori, prin polinoame de gradul al doilea:

$$h_i = b_{2i}T^2 + b_{1i}T + b_{0i} \quad (4)$$

$$H_i = c_{2i}T^2 + c_{1i}T + c_{0i} \quad (5)$$

Pentru amestecuri, entalpiile * s-au calculat prin relațiile:

$$h = \sum_{i=1}^{N_C} l_i h_i \quad (6)$$

$$H = \sum_{i=1}^{N_C} v_i H_i \quad (7)$$

Pentru variația constantei de echilibru* cu temperatura, la presiunea de lucru, s-a folosit ecuația:

$$\sqrt[4]{K_i \pi} = a_{4i}T^4 + a_{3i}T^3 + a_{2i}T^2 + a_{1i}T + a_{0i} \quad (8)$$

Rezultatele sînt prezentate în tabelul 2.

* Entalpiile și constantele de echilibru utilizate în lucrare au fost obținute din „Technical Data Book" API 1966.

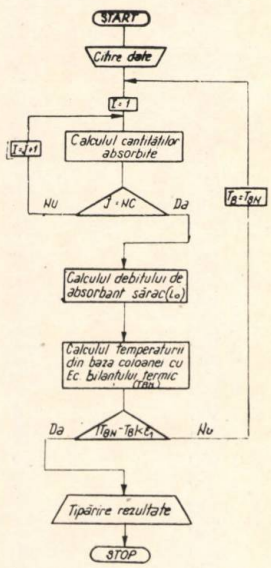


Fig. 3. Schema logică principială a programului de calcul al absorbției prin metoda Kremser-Brown.

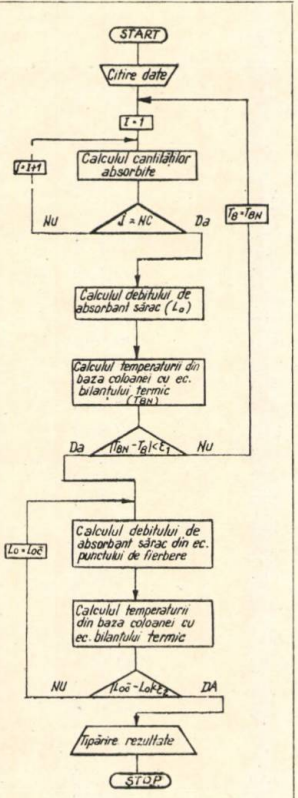


Fig. 4. Schema logică principială a programului de calcul prin metoda propusă.

Concluzii

1. În cazul absorbției unui gaz sărac, metoda Kremser-Brown duce la erori mici în determinarea debitului de absorbant sărac. Odată cu creșterea conținutului de hidrocarburi C_{3+} în gazul de alimentare, metoda Kremser-Brown duce la erori foarte mari. Astfel, pentru absorbția celui mai bogat gaz, eroarea în determinarea lui L_0, în comparație cu metoda riguroasă, ajunge la 46%, cînd presiunea de lucru este de 4 ata și la 50%, cînd presiunea de lucru este de 2 ata.

2. Indiferent de compoziția gazului care alimentează absorberul și de presiunea de lucru, metoda propusă duce la valori ale debitului de absorbant sărac L_O, foarte apropiate de cele rezultate prin metoda riguroasă, eroarea maximă fiind de 3,4%. Această eroare s-a obținut în cazul celui mai bogat gaz (amestecul IV, din tabelul 1).

Notații folosite

a_{ji} — coeficienți de ordinul j ai componentului i în ecuația (8);
b_{ji} — coeficienți de ordinul j ai componentului i în ecuația (4);
c_{ji} — coeficienți de ordinul j ai componentului i în ecuația (5);
H — entalpia amestecului în fază de vapori, kcal/kmol;
H_i — entalpia componentului i în fază de vapori, kcal/kmol;
h — entalpia amestecului în fază lichidă, kcal/kmol;
h_i — entalpia componentului i în fază lichidă, kcal/kmol;
$K_{ab,\ N}$ — constanta de echilibru a absorbantului la temperatura de la baza absorberului;
K_i — constanta de echilibru a componentului i';
$K_{i,\ N}$ — constanta de echilibru a componentului i, la temperatura de la baza absorberului;
L_O — debitul de absorbant sărac, kmoli/h;
L_{OK} — debitul de absorbant sărac, calculat prin metoda Kremser-Brown, kmoli/h;
L_{OKC} — debitul de absorbant sărac, calculat prin metoda propusă, kmoli/h;
L_{OR} — debitul de absorbant sărac, calculat prin metoda riguroasă, kmoli/h;
l_i — debitul componentului i, în faza lichidă, kmoli/h;
N — numărul de talere teoretice ale absorberului;
N_{ai} — cantitatea absorbită din componentul i, kmoli/h;
N_C — numărul de componenți din amestecul de gaze care alimentează absorberul;
T — temperatura în relațiile (4), (5) și (8), K;
T_B — temperatura la baza absorberului, K;
T_V — temperatura la vîrful absorberului K;
T_O — temperatura absorbantului sărac, K
v_i — debitul componentului i în faza vapori, kmoli/h;
φ_{c_2} — gradul de absorbție al etanului;
π — presiunea de calcul, ata.

Bibliografie

1. STRĂTULĂ, C., MARINOIU, V. și SORESCU, GH. „Metode și programe de calcul al proceselor de distilate, fracționare și absorbție", Ed. tehnică, București, 1976.
2. BURNIGHAM, D. W. și OTTO, F. D. Hydroc, Proc., **46**, nr. 10, 1967, p. 163.
3. HOLLAND, C. D. și GALLUN, F. E., Hydroc. Proc., **54**, nr. 1, 1976, p. 137.

VICTOR ELIU-CEAUȘESCU
LUDOVIC KURUNCZI
RADU VÎLCEANU

Analiza variantei aplicată la un reactor continuu tubular operat în regim uniform și pulsator

D.C. 66.023

A continuous tubular reactor with a rapid, exothermic and noncatalytic reaction, e.g. the reaction between an alcohol and phosphorus trichloride is studied. The desired product is a dialkylphosphite, an intermediate of a set of consecutive reactions. Data concerning the experimental reactor's hydrodynamics (average residence time) and yield at different, uniform and respectively pulsating feeding rates are obtained. The analysis of variances of these data are performed separately. By comparing the results of the analysis an explanation of the influence of the pulsed operation on the micromixing and the yield is attempted.

Din punctul de vedere al teoriei sistemelor, un proces chimic care are loc într-un aparat este un sistem cu intrare și ieșire, fiind caracterizat de anumiți parametri de stare. Acest punct de vedere, actual, a atras atenția asupra modului de operare, care la procese continue nu trebuie și de obicei, nu este uniform. Într-o serie de lucrări [1] se relevă influența operării neuniforme: oscilatorie, pulsatorie etc. asupra intensității proceselor care au loc. La aplicarea unor modele matematice adecvate tratării acestor probleme se întîmpină dificultăți deosebite, datorită atît ecuațiilor neliniare utilizate chiar în cele mai simple cazuri, cît și complicațiilor ce provin din faptul că cele mai multe sisteme chimice sînt sisteme cu parametri distribuiți. În această lucrare se propun o metodă de studiu experimentală și un model statistic din arsenalul analizei variantei.

Considerînd multitudinea de factori care influențează dinamica unui reactor continuu de tipul celui studiat (factori geometrici, factori care influențează transferul de masă, transferul termic) și metodologia complexă de luare a probelor și de analiză a lor, datele experimentale care se pot obține vor prezenta niște fluctuații greu de eliminat. De aceea este justificată analizarea comportării reactorului prin metoda analizei variantei, metodă ce permite, totodată, implicarea unor factori calitativi. Un astfel de factor calitativ este regimul de alimentare care se consideră la două niveluri: alimentarea în regim pulsator și uniform. Un alt factor care se ia în considerare este debitul de alimentare care s-a variat la trei niveluri.

S-a operat, deci, analiza variantei bifactoriale cu următorul model:

$$x_{ij} = \mu_x + a_i + b_j + c_{ij} + \varepsilon$$

unde:

x_{ij} este mărimea stochastică urmărită;
μ_x — valoarea medie a mărimii x;
$a_i (i = 1, 2, 3)$ — mărimea constantă dependentă de debite, indicele i cuantifică debitul;
$b_j (j = 1, 2)$ — mărimea constantă dependentă de regim (pulsator sau uniform), indicele j cuantifică regimul;
c_{ij} — termenul de interacțiune între cei doi factori;
ε — eroarea stochastică normal distribuită și independentă de clase.

Metoda de calcul al analizei variantei pentru acest model ia forma din tabelul 1 (vezi de exemplu [2]).

Tabelul 1

FORMULE DE CALCUL AL ANALIZEI VARIANȚEI BIFACTORIALE

Sursa variantei	Suma pătratelor	Grade de libertate	Varianța
Între rînduri S_r^2	$S_2 - S_4$	$l - 1$	$\frac{S_2 - S_4}{l - 1}$
Între coloane S_c^2	$S_3 - S_4$	$m - 1$	$\frac{S_3 - S_4}{m - 1}$
Interacțiunea S_i^2	$S_5 + S_4 - S_3 - S_2$	$(l - 1)(m - 1)$	$\frac{S_5 + S_4 - S_3 - S_2}{(l - 1)(m - 1)}$
Reziduul S_{rez}^2	$S_1 - S_5$	$ln(m - 1)$	$\frac{S_1 - S_5}{ln(m - 1)}$
Total	$S_1 - S_4$	$lmn - 1$	—

l este numărul de nivele al primului factor; m — numărul de nivele al celui de al doilea factor; n — numărul de determinări.

$$S_1 = \sum\sum\sum x_{ijk}^2$$

$$S_2 = \frac{1}{mn} \sum x_{i..}^2 \,^*$$

$$S_3 = \frac{1}{ln} \sum x_{.j.}^2$$

$$S_4 = \frac{1}{lmn} \left(\sum\sum\sum x_{ijk}\right)^2$$

$$S_5 = \frac{1}{n} \sum\sum x_{ij.}^2$$

* S-a utilizat notația cu punct pentru a indica media.

Această analiză va fi abordată pentru două tipuri de date: asupra hidrodinamicii reactorului, în speță influența regimului pulsator sau uniform asupra timpului mediu de staționare a speciilor moleculare în reactor, și asupra bilanțului de materiale al reactorului, adică influența regimului asupra randamentului în produs.

În instalația experimentală folosită reactanții, triclorura de fosfor și un alcool, sînt contactați într-un injector, după care parcurg reactorul tubular de tip schimbător de căldură. Regimul pulsator rezultă din dozarea reactanților cu pompe dozatoare cu piston. Realizarea debitelor diferite se face prin modificarea cursei pistonului, frecvența rămînînd aceeași, de 120 curse/min. Pulsațiile materialelor care intră în reactor se propagă și în interiorul reactorului, ceea ce se poate observa prin pereții de sticlă. În vederea obținerii unui regim de alimentare uniform (fără pulsații) la aceleași debite de reactanți, s-a montat pe traseul de alimentare cîte un vas-tampon pentru amortizare.

Informații despre hidrodinamica reactorului s-au obținut prin metoda trasorilor [3]. Ca trasor s-a utilizat colorantul Rodamină B, stabil în mediul de reacție (temperatură, mediul de acid clorhidric) și s-a injectat pe traseul de alcool, realizîndu-se un impuls aproximativ ideal. Curba de răspuns s-a înregistrat la ieșirea din reactor, utilizîndu-se un traductor fotovoltaic adaptat de noi. Semnalul s-a înregistrat pe un înregistrator $x - t$, obținîndu-se curbe de tip „C" utilizate la determinarea timpilor medii de staționare. Datele obținute sînt prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2

TIMPII MEDII DE STAȚIONARE A SPECIILOR MOLECULARE ÎN REACTOR (t, s)

Regim	Nr.	Debit relativ de alimentare PCl_3		
		1,0	1,5	2,1
Pulsator	1	61,26	45,32	40,00
	2	71,02	60,56	40,55
	3	62,71	53,85	39,02
	4	67,70	40,20	40,08
Uniform	1	69,06	49,59	37,38
	2	69,40	46,90	37,95
	3	71,85	45,82	38,62
	4	68,32	46,72	38,60

Date privind bilanțul de materiale al reactorului s-au evaluat, pe de o parte, folosind debitele de alimentare, pe de altă parte s-au determinat debitul de efluent și conținutul de dialchilfosfit (produsul urmărit) al efluentului. Determinarea de debit de efluent s-a repetat de două ori pentru fiecare clasă, iar din efluentul colectat s-au scos cîte două probe (deci cîte patru probe pe clasă) pentru stabilirea cantității de dialchilfosfit. Probele se stabilizează prin neutralizare cu trietilamină și se determină conținutul de dialchilfosfit prin analiză gaz-cromatografică [4]. Rezultatele obținute se redau în tabelul 3.

Tabelul 3

RANDAMENTELE DETERMINATE EXPERIMENTAL PENTRU REACTOR (η, %)

Regim	Nr.	Debit relativ de alimentare PCl_3		
		1,0	1,5	2,1
Pulsator	1	101,4*	98,3	96,6
	2	91,3	97,3	95,5
	3	100,6*	94,3	95,5
	4	98,7	98,8	94,3
Uniform	1	93,1	87,1	94,5
	2	87,5	86,0	92,5
	3	88,1	85,1	92,5
	4	91,2	86,2	95,5

* La randamente aproape de 100%, din cauza erorilor experimentale, pot apărea și valori ce depășesc 100.

Analiza varianței s-a aplicat timpilor medii de staționare din tabelul 2, rezultatele calculate fiind prezentate în tabelul 4.

Tabelul 4

ANALIZA VARIANȚEI TIMPILOR MEDII DE STAȚIONARE A SPECIILOR MOLECULARE

Sursa variației	Suma pătratelor	Grade de libertate	Varianța
Între coloane	3382,0	2	1691,0
Între rînduri	2,08	1	2,08
Interacțiunea	138,7	2	69,3
Reziduul	14,3	18	14,3
Total	3537,1	23	—

Se testează următoarele ipoteze derivate din modelul propus.

Ipoteza: $a_i \neq 0$

$$\widetilde{F} = \frac{S_c^2}{S_{rez}^2} = \frac{1691}{14,3} = 118 \gg F(2,18,99) = 6,00$$

Ipoteza este adevărată la nivelul de probabilitate de 99%, ceea ce înseamnă că la debitele studiate există diferențe semnificative ale timpilor medii de staționare.

Ipoteza: $b_j = 0$ se testează cu:

$$\widetilde{F} = \frac{S_r^2}{S_{rez}^2} = \frac{2,08}{14,3} = 0,145 < F(1,18,95) = 4,41$$

Ipoteza este adevărată, adică nu apar diferențe între timpii medii de staționare în regimul de funcționare pulsator și uniform.

Ipoteza: $c_{ij} = 0$

$$\widetilde{F} = \frac{S_i^2}{S_{rez}^2} = \frac{69,3}{14,3} = 4,838 > F(2,18,95) = 3,55$$

$$\widetilde{F} = 4,838 < F(2,18,99) = 6,00$$

Deci, ipoteza nulă este îndoielnică, adevărată la nivelul de 99%, însă la nivelul de 95% nu poate fi respins, deoarece c_{ij} este diferit de zero.

Parametrii estimați ai modelului propus, calculați din medii pe clasă, în concordanță cu rezultatele analizei variației sînt date în tabelul 5.

Tabelul 5

PARAMETRII MODELULUI PENTRU TIMPII MEDII DE STAȚIONARE A SPECIILOR MOLECULARE ÎN REACTOR

Regim	$\tilde{\mu}_x = 51{,}9$		$\tilde{\varepsilon} = 0{,}9$	
	Debit relativ PCl_3	1,0	1,5	2,1
	$\tilde{a}_i$	+15,8	−2,9	−12,9
Pulsator	$\tilde{c}_{ij}$	−2,0	+2,0	+0,9
Uniform		+2,0	−2,0	−0,9

Analiza varianței aplicată valorilor de randament obținute, valori care se găsesc în tabelul 4, se redă în tabelul 6. Modelul statistic este același ca și în

Tabelul 6

ANALIZA VARIANȚEI RANDAMENTELOR

Sursa variației	Suma pătratelor	Grade de libertate	Varianța
Între coloane	53,90	2	26,95
Între rînduri	347,32	1	347,32
Interacțiunea	116,25	2	58,12
Reziduul	37,71	18	2,095
Total	555,18	23	

cazul timpilor medii de staționare. Ipotezele ce se propun a fi verificate sînt:

Ipoteza: $a_i \neq 0$

$$\tilde{F} = \frac{S_c^2}{S_{rez}^2} = \frac{26{,}95}{2{,}095} = 12{,}86 > F(2,18,99) = 6{,}0$$

Adică există termeni a_i diferiți de zero chiar la nivelul de probabilitate de 99%, ceea ce atestă influența debitului asupra randamentului.

Ipoteza: $b_j \neq 0$

$$\tilde{F} = \frac{S_r^2}{S_{rez}^3} = \frac{347{,}32}{2{,}095} = 165 \gg F(1,18,99) = 8{,}29$$

Rezultă că există diferențe importante între randamentele care se obțin în regim pulsator, față de regimul uniform.

Ipoteza: $c_{ij} \neq 0$

$$\tilde{F} = \frac{S_i^2}{S_{rez}^2} = \frac{58{,}12}{2{,}09} = 27{,}74 > F(2,18,99) = 6{,}0$$

Ceea ce indică efecte de interacțiune la diferite debite în diferite regimuri de funcționare.

S-au calculat din nou parametrii estimați ai modelului propus, care de data aceasta va avea valori atît pentru a_i cît și pentru b_j și c_{ij} (tabelul 7).

Tabelul 7

PARAMETRII MODELULUI PENTRU RANDAMENTE

Regim	$\tilde{\mu}_x = 93{,}7$				$\tilde{\varepsilon} = 0{,}3$	
	Debit relativ PCl_3	1,0	1,5	2,1		
	$\tilde{a}_i$	−2,1	+1,2	+0,9		
Pulsator	$\tilde{c}_{ij}$	+0,7	+0,2	−3,9	$\tilde{b}_j$	+4,8
Uniform		−0,7	−0,2	+3,9		−4,8

Măsurătorile realizate și calculele efectuate pe baza lor au avut drept scop lămurirea influenței regimului pulsator, față de cel nepulsator, asupra mersului reacțiilor.

Din rezultatele analizei prezentate în tabelul 5 se observă o dependență a timpului mediu de staționare de debitul de alimentare, și anume, la debite mici de alimentare timpul de staționare se mărește. Nu se observă o diferență sistematică între timpii de staționare în diferite regimuri de funcționare ($b_j = 0$), însă nu se poate respinge ipoteza unor influențe ale regimului de funcționare asupra timpului mediu de staționare în dependență de debit (valorile lui c_{ij} există la nivelul de probabilitate de 95%). La debite mici se constată o mărire a timpului mediu de staționare în condițiile regimului uniform, iar la debite mari, o micșorare a acestuia.

Studiul asupra randamentelor relevă o dependență semnificativă de debitul de alimentare (tabelul 7). Se remarcă, însă, și o influență sensibilă a regimului de funcționare (pulsator sau uniform). Și în acest caz, intervin influențe ale regimului condiționate de debit ($c_{ij} \neq 0$). Acestea sînt neglijabile la debite mici, ducînd la preponderența termenilor b_j. La debitul cel mai mare realizat, termenii c_{ij} sînt opuși și de mărime comparabilă cu termenii b_j, de unde se deduce că la debit mare influența regimului de funcționare asupra randamentului scade sensibil.

Deoarece modificările timpului mediu de staționare realizate în variantele studiate nu pot justifica schimbările de randament observate (tabelul 5 și tabelul 7), se propune considerarea regimului de amestecare drept cauză a acestora.

Pentru schema de reacție:

$$PCl_3 + 3\,ROH \longrightarrow H(O)P(OR)_2 + RCl + 2HCl$$

$$H(O)P(OR)_2 + HCl \longrightarrow H(O)P(OH)(OR) + RCl$$

care este hotărîtoare pentru randament, se poate prevedea [3], că nerealizarea microamestecării duce

la o diminuare a dialchilfosfitului (produs intermediar). În acord cu aceasta se consideră că la debite mici (1 şi 1,5), regimul pulsator avantajează microamestecarea reactanţilor, ceea ce ar genera randamente mai bune. La debitul maxim (2,1) influenţa regimului de funcţionare este compensată de violenţa reacţiei, care asigură o amestecare la nivel molecular chiar şi fără pulsaţii. Se consideră că se poate elimina influenţa factorului termic asupra randamentului, deoarece este cert că debitul mare duce la modificarea profilului termic în reactor, totuşi nu modifică sensibil randamentul (comparînd valorile lui a_i din tabelul 7).

În concluzie, se poate arăta că trebuie asigurat un regim de microamestecare cît mai bun, regim garantat de pulsarea reactanţilor şi prin alegerea adecvată a formei şi dimensiunilor injectorului, asigurînd turbulenţa suficientă unei amestecări bune la nivel molecular.

Bibliografie

1. CHANG, K. S. şi BANKOFF, S. G. Ind. Eng. Chem. Fund. 7, 1968, p. 633.
2. GLÜCK, A. Metode matematice în industria chimică, Ed. tehnică, Bucureşti, 1971, p. 68.
3. LEVENSPIEL O. Tehnica reacţiilor în ingineria chimică, Ed. tehnică, Bucureşti, 1967, cap. 9 şi p. 319.
4. SHIPOLOFSKY, S. H. şi MOSER, H. C. Anal. Chem. 33, 1961, p. 521.

* * *

recenzie

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie. Ergänzungswerk zur 8 Auflage. Bände 43—45. Borverbindungen. Teil 12—14. **Tratatul Gmelin de chimie anorganică. Supliment la ediţia 8. Volumele 43—45. Compuşii borului. Partea 12—14.** Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1977.

Seria volumelor suplimentare ale tratatului Gmelin, dedicate chimiei borului, s-a completat prin apariţia recentă a încă trei volume.

Volumul 43 (Borverbindungen Teil 12: Carborane 4) este al patrulea volum care tratează despre carborani şi se încheie cu prezentarea acestei clase de compuşi (tratată de asemenea în volumele suplimentare Gmelin 15, 27 şi 42). Volumul, redactat de Ingeborg von Wilucki, de la Institutul Gmelin din Frankfurt/Main, prezintă carboranii C-substituiţi şi B-substituiţi. Din prima clasă fac parte alcoolii, tiolii, tioeterii, sulfoxizii, sulfonele, derivaţii cu fosfor, arsenul, stibiul, bismutul, siliciul, germaniul, staniul, plumbul, mercurul, zincul, metalele tranziţionale, avînd gruparea carboranică legată de grupa funcţională prin atomul de carbon al nucleului aromatic $C_2B_{12}H_{11}$. De asemenea, se cunosc numeroşi compuşi cu grupări carbo- şi heterociclice legate de nucleul carboranic. Derivaţi B-substituiţi sînt în marea lor majoritate compuşi cu halogeni legaţi la atomii de bor, dar se cunosc şi alţi derivaţi. Este interesant de remarcat că nucleul aromatic carboranic se menţine neschimbat într-un număr mare de reacţii, ceea ce a permis sinteza unui număr considerabil de derivaţi, prin metode caracteristice chimiei compuşilor aromatici. Un foarte scurt capitol al volumului se referă la tetracarba-cloro-dodecarboran (12), care conţine nucleul C_4B_4, sintetizat abia în 1974. Chimia acestui carboran mai bogat în carbon este încă foarte puţin studiată. Volumul se încheie cu 24 tabele care cuprind datele de spectroscopie RMN ^{11}B, ^{1}H şi ^{13}C, pentru toţi carboranii cunoscuţi şi derivaţii lor.

Volumul 44 (Borverbindungen Teil 13: Bor-Sauerstoff-Verbindungen 1) este semnat de profesorii G. Heller (Universitatea din Berlin) şi A. Meller (Universitatea Gottingen) şi cuprinde prezentarea complecşilor dintre boraţi şi polioli în soluţie, tris (organosiloxi)boranii $B(OR)_3$ şi compuşii înruditi, derivaţii ciclotrioxadiboranului $R_2B_2O_3$ şi boroxinele $R_3B_3O_3$. Trebuie menţionat că alţi compuşi ai borului cu oxigen au fost trataţi anterior în volumele 28 (Borverbindungen 7) şi 33 (Borverbindungen 8) ai seriei de suplimente la tratatul Gmelin.

Complecşii dintre boraţi şi polioli au importanţă industrială, fiind folosiţi în cataliza unor reacţii organice sau avînd utilizări în domeniul adezivilor, agenţilor anticorosivi, lacurilor, în industria pielăriei etc. Unii au proprietăţi bactericide şi fungicide. Se cunosc asemenea complecşi cu polioli alifatici şi aromatici, zaharuri, acizi hidroxi-, ceto- şi di-carboxilici. Tris(organiloxi)boranii cuprind o mare varietate de compuşi, avînd aplicaţii analitice şi industriale (catalizatori pentru oxidarea selectivă a parafinelor, pentru epoxidarea olefinelor, izomerizarea alcoolilor, stabilizarea poliolefinelor, transesterificare, în sinteza polimerilor termostabili, tratarea superficială a sticlei în tuburile fluorescente cu vapori de mercur etc. Compuşii de tipul $R_2B_2O_3$ şi $R_3B_3O_3$ sînt interesanţi mai ales din punct de vedere ştiinţific, fiind derivaţi ai unor heterocicluri pur anorganice.

Volumul 45 (Borverbindungen Teil 14: Bor-Wasserstoff-Verbîndungen 1) este o operă colectivă (autori: K. Beeker, H. Keller-Rudek, R. Koster, H. List, H. Rieger şi S. Trofimenko) şi este prîmul dîn seria care va trata compuşii borului cu hidrogenul (boranii). Subiectul este important şi de mare actualitate ştiinţifică şi practică, subliniată prin acordarea premiului Nobel pe anul 1976 profesorului W.N. Lipscomb, pentru cercetările sale în chimia boranilor. În volum sînt prezentate unele specii chimice borhidrogen de viaţă scurtă (de exemplu BH^+, BH^-, BH_2 etc.), aducţii boranului cu amine (de tipul H_3B amină), organildiboranii(6) şi halogenopoliboranii. Prezentarea compuşilor hidrogenaţi ai borului va continua în volumele viitoare. Cele trei volume recenzate aici păstrează stilul, formatul, caracterul exhaustiv şi nivelul ştiinţific ridicat al volumelor anterioare. Este demn de remarcat că, deşi pînă în prezent au apărut 14 volume în seria despre compuşii borului (publicate între 1970 şi 1977) ca suplimente la cele două volume de bază despre bor ale tratatului Gmelin, încă nu se întrevede sfîrşitul seriei, numeroase alte clase de derivaţi ai borului urmînd să constituie subiectul unor volume viitoare.

I. HAIDUC

VIOREL BRÎNZOI
MIHAI POPA

Factorii care influențează coroziunea fisurantă a unor oțeluri în alcooli inferiori

D.C. 669.18.018.8;620.193

The paper studies the resistance to Stress corrosion cracking of some stainless steels in media of low-grade alcohols. The influence of HCl concentration, water percentages, temperature and of some organic inhibitors of the cationic type ACOR 42, aniline and thiourea on the susceptibility of these steels to stress corrosion has been studied.

Coroziunea fisurantă sub tensiune, ca și coroziunea în piting, este una dintre formele cele mai periculoase, avînd în vedere distrugerea pe care o provoacă materialelor metalice folosite la confecționarea de utilaje industriale. Acest proces se manifestă prin decarbonizare internă și fisurare inter- sau transgranulară, însoțită de o reducere a proprietăților de rezistență mecanică și, în final, de fracturarea mecanică a materialelor metalice în zona fisurilor.

Mediile care conțin acid clorhidric sînt medii specifice, care produc fisurarea și, în final, fracturarea oțelurilor supuse coroziunii fisurante sub tensiune. O serie de studii [1—4] s-au referit la producerea acestui fenomen în cazul unor aliaje de titan [5] sau al unor oțeluri inoxidabile [3].

În această lucrare se prezintă un studiu efectuat a două oțeluri inoxidabile de mare rezistență mecanică supuse coroziunii fisurante sub tensiune în mediu de alcooli inferiori, în prezență de HCl. Se tratează influența temperaturii, a concentrației de HCl și a lungimii lanțului hidrocarbonat al alcoolilor studiați asupra susceptibilității la coroziune fisurantă sub tensiune a oțelurilor inoxidabile W. 1.4541 și W.1.4306. De asemenea, este prezentată și influența unor inhibitori în reducerea susceptibilității la coroziune fisurantă sub tensiune în aceste medii a oțelurilor studiate.

Partea experimentală

Pentru experimentări s-au folosit oțelurile inoxidabile de mare rezistență mecanică tip W.1.4541 și W.1.4306, a căror compoziție, structură și rezistență mecanică la rupere este redată în tabelul 1. Aspectul microstructural al oțelurilor W.1.4541 și W.1.4306

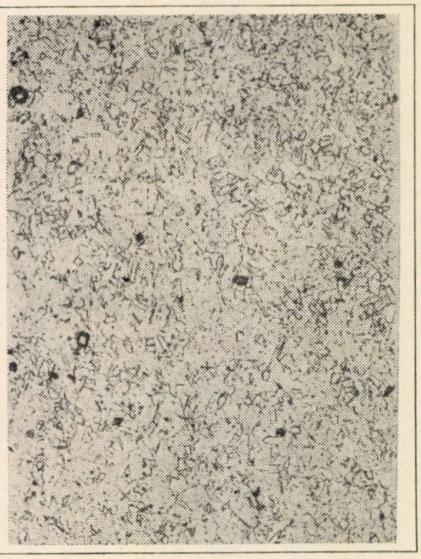


Fig. 1. Aspectul microstructural al oțelului W.1.4541.

Tabelul 1

COMPOZIȚIA, STRUCTURA ȘI REZISTENȚA MECANICĂ LA RUPERE A OȚELURILOR STUDIATE

Tip de oțel	Compoziție chimică, %									
	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	V	Ti
W.1.4541	0,09	1,25	0,50	0,031	0,015	17,24	10,45	—	—	0,59
W.1.4306	0,046	0,92	0,63	0,027	0,099	17,35	9,31	—	—	—

	Structură	Rezistență la rupere σ_r (kgf/mm²)
W.1.4541	Austenită — cu macle, granulație punctaj 10 și carbonitruri de Ti puține dispersate.	60,90
W.1.4306	Austenită — cu macle, granulație punctaj 4—5 și carburi fine, puține în rețea. Material ecruisat.	62,40

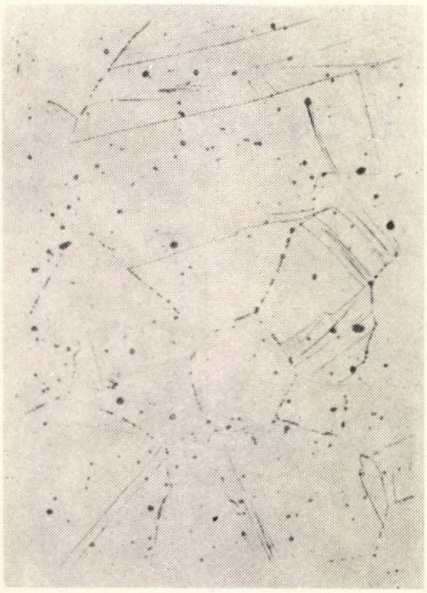


Fig. 2. Aspectul microstructural al oţelului W.1.4306.

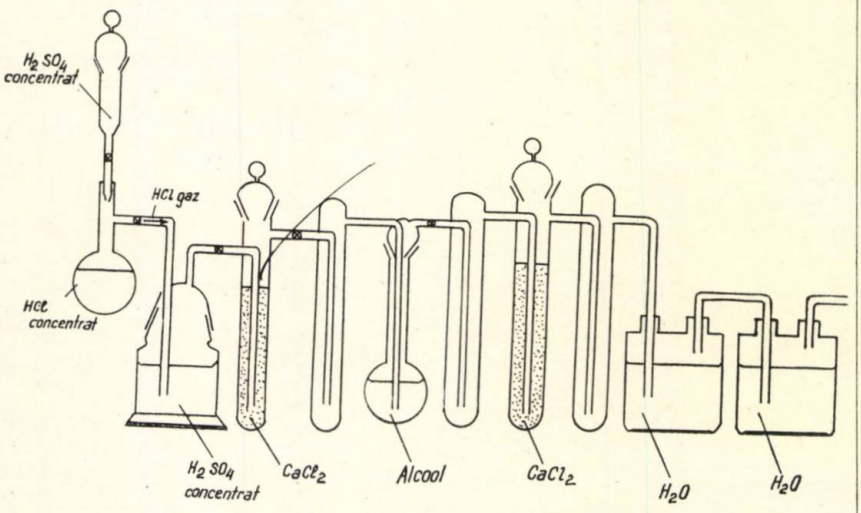


Fig. 5. Instalaţia de preparare a amestecului alcool inferior + acid clorhidric.

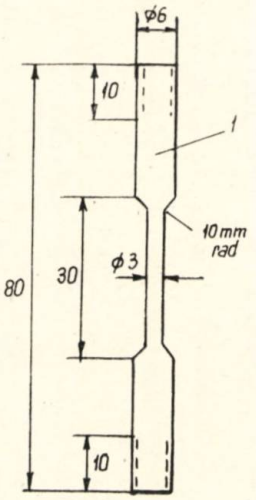


Fig. 3. Forma şi dimensiunea probelor de oţel.

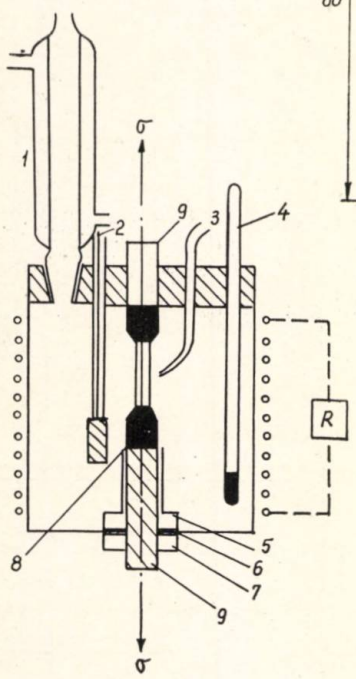


Fig. 4. Celula de lucru în încercările la sarcină constantă:

1 — coloană de răcire; *2* — electrod de Pt; *3* — capilar Haber-Luggin; *4* — termometru de control; *5* — înveliş de teflon; *6* — garnituri; *7* — piuliţă de strîngere; *8* — înveliş de epoxi; *9* — epruvetă; R — releu.

este redat în figura 1, respectiv figura 2. Determinările s-au efectuat la valori ale tensiunii mecanice de 45 kgf/mm², pe probe metalice a căror dimensiune şi formă sînt redate în figura 3.

Anterior fiecărei determinări, probele metalice au fost şlefuite cu hîrtie metalografică pînă la o granulaţie de 800, pînă cînd examinarea microscopică a suprafeţei metalice a arătat absenţa oricăror defecte mecanice şi striaţii. Probele metalice astfel prelucrate au fost degresate timp de 5 min în benzen, la fierbere, pentru îndepărtarea urmelor de grăsime şi de praf abraziv, după care au fost spălate cu acetonă.

Tensionarea probelor s-a efectuat la sarcină constantă, sub o tensiune unidirecţională, cu ajutorul aparatelor de tensionare tip Unisteel-Distington. Aceste aparate sînt prevăzute cu un sistem propriu de încălzire, un sistem optic şi acustic de semnalizare a detensionării sau al fracturării probelor metalice.

Încercările de coroziune fisurantă sub tensiune s-au efectuat într-o celulă de sticlă cu încălzire electrică exterioară, prezentată în figura 4.

Mediul corosiv folosit în astfel de determinări a fost de alcool metilic, etilic, propilic şi butilic $\pm 0{,}5$ N HCl.

În mediu de alcool metilic s-au făcut determinări în prezenţă şi în absenţă de HCl de diverse concentraţii şi în prezenţa sau absenţa diverselor procente de apă. Prepararea soluţiilor anhidre de alcool + xN HCl (x = 0,01; 0,1; 0,5 şi 1 N), s-a făcut, plecînd de la alcooli de puritate p.a., care au fost distilaţi pe compuşi organo-magnezieni. Distilatul obţinut a fost titrat cu reactiv Karl-Fischer, pentru a testa dacă alcoolul obţinut este anhidru. Apoi, în instalaţia din figura 5 alcoolul anhidru a fost saturat cu HCl gaz, în continuare, pentru a se obţine concentraţia dorită de HCl (concentraţie determinată prin titrare cu NaOH proaspăt preparat în prezenţă de fenoftaleină) şi alcoolul saturat cu HCl gaz obţinut în instalaţie, s-a diluat cu alcool anhidru, care nu conţinea acid clorhidric.

Soluţiile de alcool + xN HCl + x% H_2O au fost obţinute prin adăugarea concentraţiilor de apă necesare la soluţia anhidră de alcool + x N HCl.

În mediu de CH_3OH + HCl au fost făcute încercări și în prezența unor inhibitori, ca: ACOR-42, anilină, tiouree. Inhibitorul ACOR-42, sintetizat în țară, este un compus constituit din substanțe cationice cu lanț hidrocarbonat naftenic conținînd $C_{14} - C_{18}$ și două grupări cu azot.

Pentru a se face o comparație între eficiența diverșilor inhibitori încercați, aceștia au fost folosiți în concentrație de 0,5%.

Soluțiile de electrolit au fost preparate cu reactivi p.a. și cu apă dublu distilată, efectuîndu-se încercări în mediu aerat la temperaturile de 25, 35, 45 și 55 ± 1°C.

Rezultate experimentale

Pentru caracterizarea rezistenței la fracturare a oțelurilor studiate în mediile menționate, s-a folosit metoda convențională de determinare a timpului de fracturare a probelor supuse la $\sigma = 45$ kgf/mm².

Astfel, a fost studiată influența lanțului hidrocarbonat al alcoolilor inferiori asupra rezistenței la fracturare a oțelului W.1.4541 în prezență de 0,5 M HCl la 25°C. Datele experimentale obținute pentru timpul de fracturare (t_f), în ore, sînt date în tabelul 2.

Tabelul 2

VALORILE t_f (ore) ALE OȚELULUI W.1.4541 SUPUS COROZIUNII FISURANTE SUB TENSIUNE ÎN ALCOOLI INFERIORI + 0,5N HCl, LA $t = 25$°C

Tip de oțel	Alcool + 0,5N HCl			
	metilic	etilic	propilic	butilic
W.1.4541	49,90	64,40	70,70	144,25

După cum se observă din acest tabel, cu cît lanțul hidrocarbonat al alcoolului inferior este mai mic, cu atît oțelul este mai susceptibil la coroziune fisurantă sub tensiune.

Influența temperaturii mediului, a concentrației de HCl și a prezenței urmelor de apă s-a studiat atît pe oțelul W.1.4541 cît și W.1.4306, în alcool metilic.

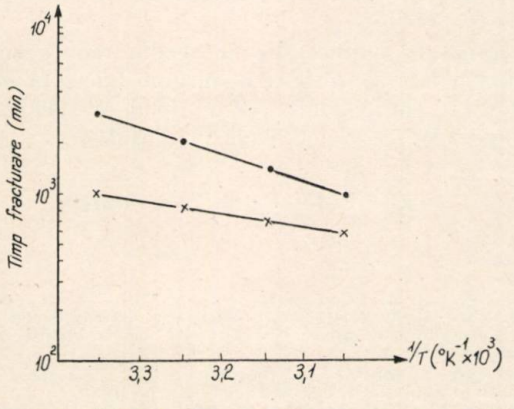


Fig. 6. Variația t_f cu temperatura pentru oțelurile studiate în mediu de CH_3OH + 0,5N HCl.

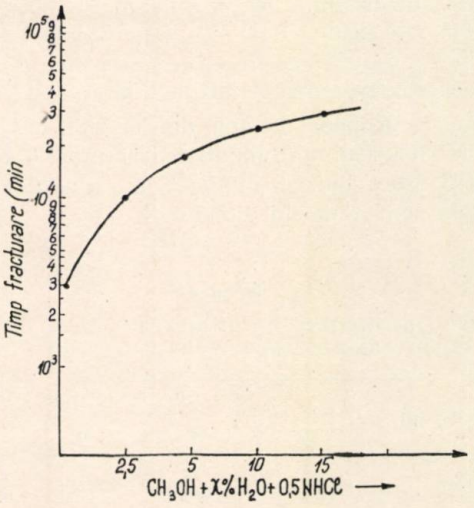


Fig. 7. Variația t_f funcție de prezența diverselor cantități de apă în mediu de CH_3OH + 0,5N HCl pe oțel W.1.4541.

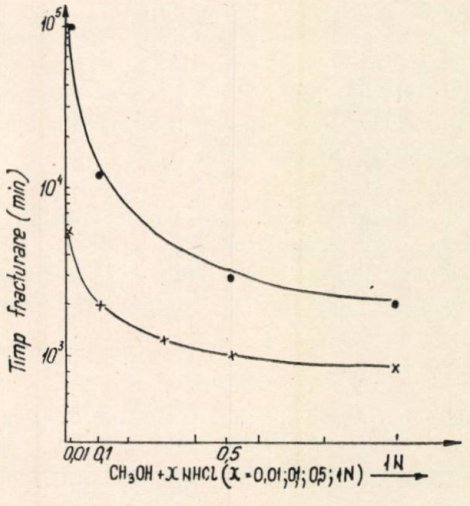


Fig. 8. Variația t_f funcție de concentrația HCl în mediu de CH_3OH.

Astfel, variația timpului de fracturare cu temperatura este redată în figura 6, rezultatele experimentale obținute fiind date în tabelul 3.

Tabelul 3

VALORILE OBȚINUTE EXPERIMENTAL PENTRU t_f (ore) LA DIVERSE TEMPERATURI, ÎN MEDIU DE CH_3OH + 0,5N HCl

Tip de oțel	Temperatură, °C			
	25	35	45	55
W.1.4541	49,90	33,50	23,60	16,40
W.1.4306	17,80	14,00	11,05	10,00

Din datele redate în tabelul 3, se observă că timpul de fracturare scade cu creșterea temperaturii atît pentru oțelul W.1.4541, cît și pentru oțelul W.1.4306;

acesta din urmă fiind mai slab rezistent la coroziune fisurantă sub tensiune în mediul amintit decît oţelul W.1.4541. Această concluzie este valabilă pentru toate temperaturile de încercare folosite, observîndu-se, de asemenea o dependenţă liniară a log t_f—1/T.

Influenţa urmelor de apă din mediul CH_3OH + + 0,5 N HCl, asupra timpului de fracturare a oţelului W.1.4541 este redată în figura 7, iar rezultatele experimentale sînt date în tabelul 4.

Tabelul 4

VALORILE t_f (ore) OBŢINUTE PENTRU OŢEL W.1.4541 ÎN MEDIU DE CH_3OH + 0,5N HCl, ÎN PREZENŢA APEI, LA t = 25°C

Tip de oţel	CH_3OH + 0,5 NHCl + H_2O (%)			
	2,5	5	10	15
W.1.4541	183,20	286,20	397,87	485,00

Se observă, pe baza datelor din acest tabel, că prezenţa apei duce la creşterea timpului de fracturare, după cum se observă din compararea datelor din tabelul 2 cu cele din tabelul 4. De asemenea se observă că, cu cît procentul de apă este mai ridicat în mediul studiat, cu atît timpul de fracturare este mai mare. Deci, prezenţa apei în mediu acţionează ca un inhibitor al procesului de coroziune sub tensiune.

Variaţia timpului de fracturare cu concentraţia de HCl în mediu de CH_3OH pe oţel W.1.4541 şi W.1.4306 este redată în figura 8, iar datele experimentale obţinute asupra t_f (ore), la 25°C, sînt redate în tabelul 5.

Tabelul 5

VALORILE t_f (ore) ÎN MEDIU DE CH_3OH, LA 25°C, ÎN PREZENŢĂ DE HCl DE DIVERSE CONCENTRAŢII

Tip de oţel	CH_3OH + HCl			
	0,01 N	0,1 N	0,5 N	1 N
W.1.4541	1500,00	203,25	49,90	34,25
W.1.4306	90,50	32,70	17,80	15,0

Din datele experimentale prezentate în tabelul 5 se constată la fel ca în cazul studierii influenţei temperaturii, o mai slabă rezistenţă la coroziune fisurantă sub tensiune a oţelului W.1.4306, faţă de oţelul W.1.4541. De asemenea, creşterea concentraţiei de HCl în mediu reduce valorile t_f atît ale oţelului W.1.4541, cît şi ale oţelului W.1.4306.

În acest studiu s-a urmărit şi influenţa reducerii susceptibilităţii la coroziune fisurantă a oţelurilor în prezenţa, în mediu, a unor inhibitori.

Pentru a face o comparaţie între eficienţa acestor inhibitori, aceştia s-au studiat în concentraţie de 0,5% în mediu de CH_3OH + 0,5N HCl. Tabelul 6 redă valoarea timpului de fracturare obţinut în prezenţa inhibitorilor în astfel de medii şi, de asemenea, eficienţa acestor inhibitori dată de raportul t_f^0 (absenţa inhibitorului, datele tabelului 3): t_f^i (în prezenţa inhibitorului). Toate datele prezentate în acest tabel sînt obţinute la temperatura de 25°C. După cum se observă din datele prezentate în tabelul 6 valorile t_f

Tabelul 6

VALORILE t_f^i (ore) ÎN MEDIU DE CH_3OH + 0,5 N HCl + 0,5% INHIBITOR ŞI VALORILE RAPORTULUI t_f^0/t_f^i

Mediu	CH_3OH + 0,5 N HCl		Raport t_f^1/t_f^0	
Inhibitor 0,5%	Tip de oţel			
	W.1.4541	W.1.4306	W.1.4541	W.1.4306
Acor-42	96,10	47,35	1,925	2,660
Anilină	85,40	38,30	1,711	2,151
Tiouree	70,00	28,50	1,400	1,601

pentru ambele oţeluri studiate scade în funcţie de inhibitorii studiaţi, după cum urmează:

ACOR-42 > anilină > tiouree

Aceeaşi regularitate se observă şi pentru eficienţa inhibitorilor, constatîndu-se, însă, că această eficienţă este mai ridicată pentru oţelul W.1.4306, decît pentru oţelul W.1.4541.

Concluzii

Coroziunea fisurantă sub tensiune a oţelurilor inox studiate în mediu de alcooli inferiori este influenţată de diverşi factori. Astfel, din acest studiu au reieşit următoarele:

— creşterea temperaturii mediului măreşte susceptibilitatea la coroziune fisurantă sub tensiune;

— creşterea concentraţiei de HCl în mediu măreşte susceptibilitatea la coroziune fisurantă sub tensiune;

—prezenţa apei în mediul neapos studiat reduce susceptibilitatea de fracturare a oţelurilor, reducere care este cu atît mai mare cu cît procentul de apă din mediu este mai ridicat;

— cu cît lanţul hidrocarbonat al alcoolului este mai lung, cu atît susceptibilitatea oţelului la fracturare este mai scăzută;

— prezenţa inhibitorilor în mediu reduce susceptibilitatea la fracturare a oţelurilor. Eficienţa inhibitorilor este mai mare pentru oţelul W.1.4306, faţă de oţelul W.1.4541, şi scade în sensul:

ACOR-42 > anilină > tiouree

Bibliografie

1. NIELSEN, N. A. Corrosion, 27, 1971, p. 173
2. BIANCHI, G., MAZZA, F., TORCHIO, S., Confernice on the Theory of Stress Corrosion Cracking, NATO Science Comitet, Ericeira, Portugal. Corr. Sci., 1971.
3. BIANCHI, G, MAZZA, F., TORCHIO, S., 5th International Congr. Metallic Corrosion, NACE, Houston, 1974, p. 380.
4. HANEY, E. G., FUGASSI, P., CHRISTNER, D. B. Corrosion 28, nr. 1, 1972, p. 17
5. CHEN, C. M., KIRKPATRICK, H. B., Corrosion 30, nr. 6, 1974, p. 218.

* * *

ALEXANDRU TOFAN
MATEI MACOVEANU

Metodă rapidă pentru controlul conținutului de săruri al apelor

D.C. 543.3

The paper presents a rapid method for the checking of the total salt content of a given water. The control both of the proposed method and of the equipment with which the experimental determinations are carried out has been made for some set sodium chloride solutions. This method has been checked for other solutions as well. The interpretation of the results is done by means of the correlation and regression analysis.

Problema controlului calității apei în ceea ce privește conținutul de săruri dizolvate se pune în special la instalațiile de obținere a aburului, la sistemele de încălzire bazate pe trecerea curentului electric între 2 electrozi imersați în apa folosită ca agent termic, dar și la alte instalații din industria chimică, precum și la deversarea apelor reziduale industriale în rîuri sau lacuri.

Calitatea apei de alimentare influențează hotărîtor funcționarea cazanelor de abur, o apă cu un conținut ridicat de săruri putînd conduce la formarea pietrei de cazan și prin urmare la consumuri sporite de combustibil, funcționare defectuoasă a cazanului și chiar la deteriorarea acestuia.

În cazul utilizării apei ca agent termic, încălzită direct pe baza efectului Joule-Lenz, funcționarea sistemului de încălzire devine nesatisfăcătoare în cazul unui conținut prea mic de săruri sau ca urmare a ieșirii din soluție a sărurilor dizolvate.

Pentru determinarea conținutului de săruri al unei ape se folosește metoda gravimetrică sau metoda conductometrică.

În cazul apelor de alimentare a cazanelor de abur sau al apelor folosite în instalații de dedurizare, se obișnuiește să se determine numai conținutul în anumiți cationi, frecvent Ca^{2+} și Mg^{2+}, prin metoda complexonometrică.

Metoda gravimetrică necesită un timp foarte lung, 1—1,5 zile, necesar pentru evaporarea probei de apă în scopul obținerii unui reziduu uscat.

Metoda conductometrică constă în măsurarea conductivității electrice a lichidului cu ajutorul unui aparat special numit salinometru. Deși această metodă prezintă avantajele simplității și rapidității, nu poate fi folosită decît în laboratoarele dotate cu aparatură adecvată. Scările salinometrelor sînt etalonate în unități de conductivitate electrică ($S \cdot cm^{-1}$) sau direct în unități de concentrație, de obicei mg NaCl/l soluție.

În această lucrare se expune o nouă metodă rapidă, originală, care prezintă în plus avantajul că dispozitivul folosit pentru determinarea conținutului total de săruri, poate fi realizat cu ușurință în orice laborator.

Principiul metodei

Metoda prezentată poate fi considerată ca făcînd parte tot din grupa metodelor conductometrice, avînd însă ca principiu de determinare a conținutului total de săruri dizolvate, măsurarea timpului necesar ridicării temperaturii probei de apă între anumite valori, ca urmare a trecerii curentului electric prin stratul de lichid între doi electrozi.

Acest timp este în funcție de conductivitatea electrică a soluției, care este determinată la rîndul ei de conținutul de săruri dizolvate în apă, celelalte condiții păstrîndu-se aceleași în cursul determinării pentru probele de apă analizate.

Folosindu-se timpul măsurat experimental, se determină conținutul total de săruri cu ajutorul unei curbe etalon.

Conținutul de săruri poate fi exprimat într-o substanță de referință așa cum este NaCl, folosită ca atare, în cazul salinometrelor.

Descrierea tehnicii experimentale

Determinările au fost conduse pe dispozitivul prezentat în figura 1.

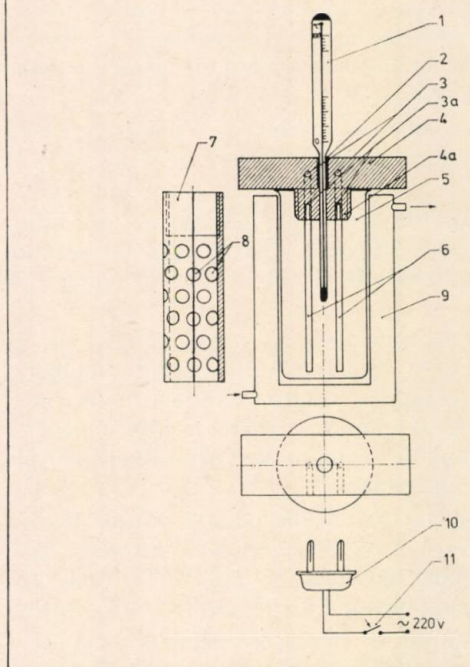


Fig. 1. Schema dispozitivului utilizat pentru determinarea conținutului total de săruri.

S-au construit curbe de etalonare, utilizîndu-se soluții de NaCl, $Na_2S_2O_3$ și amestecuri $H_2C_2O_4$—$Na_2S_2O_3$ (1:1) și $Na_2S_2O_3$—Na_2CO_3 (1:1), cu concentrații cuprinse între $34{,}22 \cdot 10^{-3}$ și $85543{,}2 \cdot 10^{-3}$ mval/l. Toate soluțiile folosite au fost apoase. La prepararea acestora s-a folosit apă monodistilată, deoarece s-a constatat că erorile care pot fi introduse față de situația cînd s-ar folosi apă bidistilată, sînt mai mici decît erorile experimentale, chiar în cazul soluțiilor cu conținut de săruri foarte mic.

Determinările au fost efectuate pe probe din soluțiile folosite, cu un volum de 200 cm^3, aduse în celula de măsură care poate fi un simplu pahar Berzelius cu o capacitate de 250 cm^3.

Dispozitivul propriu-zis de măsură este constituit dintr-un suport *4* din material dielectric (de ex. policlorură de vinil), în care sînt practicate, pe una din fețele laterale, două borne electrice *3* situate la distanța standard dintre fișele unui ștecăr normal *10*. În partea cilindrică *4a*, filetată, a suportului *4* au fost implantate la aceeași distanță de 20 mm, două borne filetate *3a*, în care se introduc doi electrozi *6* filetați la unul din capete.

Echidistant față de cei doi electrozi a fost fixat prin intermediul garniturii *2*, un termometru industrial cu mercur *1*, cu scara 0—100°C. Bulbul acestuia a fost plasat la jumătatea adîncimii de imersie a electrozilor în probă.

Pentru asigurarea securității în exploatare și împotriva șocurilor, electrozii și tija termometrului au fost protejate de un manșon *7* din policlorură de vinil, prevăzut cu cît mai multe orificii *8* cu diametru de 10 mm. Manșonul este fixat de suportul *4a* prin înfiletare și are dimensiunile $h = 105$ mm și $d = 33$ mm.

Deoarece curentul alternativ determină o creștere a caracteristicilor electrochimice de dizolvare a metalelor [1, 2], pentru reducerea la minimum a coroziunii electrozilor și pentru asigurarea accesibilității procurării lor, s-a ales drept material de confecționare nichelul. Dimensiunile electrozilor au fost $L = 103$ mm și $d = 5$ mm, cu un capăt filetat de 8 mm, pentru fixare în bornele *3a*.

Adîncimea de imersie a electrozilor a fost de 87 ± 3 mm. Consumul electrozilor prin coroziune a fost neglijabil.

Pentru asigurarea reproductibilității măsurătorilor, se recomandă totuși, verificarea și eventual reetalonarea dispozitivului după un număr de circa 300 determinări.

Celula de măsură a fost prevăzută cu un vas de termostatare *9*. În cursul experimentărilor, temperatura apei din mantaua de termostatare *9* a fost menținută la 25°C. Etalonarea poate fi însă făcută și pentru alte condiții de lucru sau alte dimensiuni ale dispozitivului prezentat.

În momentul în care proba de apă a atins temperatura de termostatare de 25°C se conectează electrozii la tensiunea de rețea de 220 V. Prin trecerea curentului electric soluția se încălzește, temperatura acesteia crescînd cu o viteză care depinde de concentrația în sărurile dizolvate. Se cronometrează timpul necesar creșterii temperaturii cu 20 sau cu 40°C (de exemplu între 30—50°C sau 30—70°C), după care se scot electrozii de sub tensiune. În determinările efectuate s-au măsurat timpii necesari creșterii temperaturii probei de apă atît cu 20, cît și cu 40°C, observîndu-se că pentru al doilea caz, timpii erau aproximativ de două ori mai mari.

În afară de erorile care pot fi introduse la măsurarea concentrațiilor soluțiilor folosite pentru etalonare și la măsurarea volumelor probelor luate în lucru, alte surse de erori în măsurarea timpilor de încălzire a probelor cu ΔT°C, pot fi:

— variația adîncimii de imersie a electrozilor, respectiv folosirea unor probe de apă de volume diferite sau celule de măsură de diferite dimensiuni;
— pierderile termice spre exterior, mai ales pentru concentrațiile mici și foarte mici ale soluțiilor; se recomandă de aceea, ca pentru soluții diluate valoarea lui ΔT să fie 20°C și nu 40°C așa cum este de preferat în cazul soluțiilor cu conținut mare de săruri dizolvate;
— modificarea în timp a suprafeței active a electrozilor;
— variații accidentale ale tensiunii de rețea;

În cazul în care conținutul de săruri al unei probe ar fi prea mare, ieșind din domeniul de concentrații folosit, pentru care s-a stabilit o dependență liniară între logaritmul concentrației și logaritmul timpului de încălzire, se vor face diluțiile corespunzătoare astfel încît să se ajungă la o valoare convenabilă a concentrației probei de analizat.

Prezentarea și interpretarea datelor

Verificarea metodei și a dispozitivului descrise anterior, s-a făcut pentru soluții de clorură de sodiu, deoarece conținutul total de săruri al unei ape se exprimă frecvent în mg NaCl/l, unele salinometre fiind etalonate direct în astfel de unități.

În continuare, au fost încercate și alte soluții pentru verificarea posibilităților de generalizare a metodei.

Datele experimentale obținute conform tehnicii descrise, sînt prezentate în figurile 2 și 3.

După cum se poate observa din figurile 2 și 3, dependența între cele două variabile, timpul necesar ridicării temperaturii probei de apă cu ΔT°C și concentrația probei (mai precis logaritmii celor două variabile), poate fi considerată liniară.

S-a încercat să se stabilească o ecuație de regresie liniară de forma:

$$Y_i = a + b \cdot x_i \qquad (1)$$

Pentru soluțiile de clorură de sodiu cu concentrațiile cuprinse în domeniul arătat mai sus, pe baza datelor experimentale, folosindu-se metoda celor mai mici pătrate [3], a fost stabilită următoarea ecuație:

$$\lg \tau = 2{,}623 - 0{,}965 \lg C \qquad (2)$$

Ecuația a fost stabilită pentru cazul cînd s-a considerat $\Delta T = 40$°C. Testarea semnificației dispersiei în jurul dreptei de regresie, s-a făcut prin compararea dispersiei $s^2_{y\bar{x}}$ datorită regresiei cu dispersia s^2_r cauzată de erorile experimentale, obținîndu-se astfel o

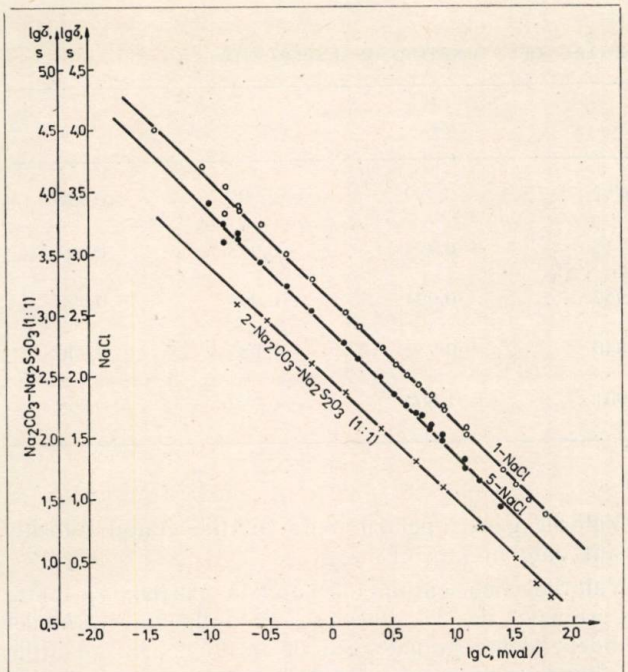


Fig. 2. Dependența, în coordonate logaritmice, dintre timpul necesar ridicării temperaturii probei cu ΔT și concentrația soluției:
O — soluții de NaCl ($\Delta T = 40°C$); ● — soluții de NaCl ($\Delta T = 20°C$); × — soluții amestec 1:1 $Na_2CO_3 + Na_2S_2O_3$ ($\Delta T = 40°C$).

imagine asupra compatibilității tipului de funcție ales cu datele observate [3]:

$$F = \frac{s^2_{yx}}{s^2_r} \tag{3}$$

unde:

$$s^2_{yx} = \frac{\sum_{i=1}^{n} (y_i - Y_i)^2}{n - (k+1)} \tag{4}$$

$$s^2_r = \frac{\sum_{i=1}^{n} d_i^2}{2n} \tag{5}$$

în care:

- n este numărul de experiențe efectuate în condiții diferite;
- k — numărul variabilelor independente;
- y_i — valori observate;
- Y_i — valori calculate cu ecuația de regresie (2);
- d_i^2 — pătratul diferenței între cele două valori observate y_{i1} și y_{i2}, corespunzătoare valorii x_i.

S-a găsit:

$$s^2_{yx} = 14{,}73 \cdot 10^{-4} \qquad \text{și} \qquad s^2_r = 21 \cdot 10^{-4}$$

Cu aceste valori se găsește $F_{calc.} = 0{,}7$

Valoarea F calculată se compară cu valoarea F critică găsită în tabele [3] la gradele de libertate $\nu_1 = n - r$ și $\nu_2 = n(m-1)$, unde r reprezintă numărul constantelor din ecuația de regresie, iar m numărul de experiențe efectuate în aceleași condiții.

S-a găsit pentru pragul de semnificație $\alpha = 0{,}05$ și $\nu_1 = 28$ și $\nu_2 = 30$ valoarea $F_\alpha = 1{,}85$. Deoarece $F_{calc.} = 0{,}7 < F_\alpha = 1{,}85$ se acceptă ipoteza conform căreia ecuația de regresie liniară (2) stabilită este compatibilă cu datele observate.

Dispersia datelor observate în jurul dreptei de regresie, exprimată prin ecuația (2), s-a calculat cu relația [3]:

$$Y_i \pm 1{,}96 \sqrt{s^2_{yx}} \tag{6}$$

unde 1,96 corespunde cazului unui test bilateral și un prag de semnificație $\alpha = 0{,}05$.

S-a găsit: $Y_i \pm 0{,}075$, adică în 95% din cazuri, diferențele dintre valorile y_i observate experimental și valorile Y_i calculate cu ecuația stabilită (2), se vor încadra în limitele $\pm 0{,}075$.

Pentru soluțiile de clorură de sodiu, s-a cronometrat de asemenea timpul necesar ridicării temperaturii numai cu $\Delta T = 20°C$, găsindu-se ecuația:

$$\lg \tau = 2{,}384 - 0{,}963 \lg C \tag{7}$$

Aplicînd testul F s-a găsit: $F_{calc} = 1{,}234 < F_{0.05}(8,10) = 3{,}07$. Dacă se analizează datele experimentale obținute pentru cazurile în care s-au utilizat și alte soluții (fig. 2 și 3), considerînd $\Delta T = 40°C$, se găsesc următoarele ecuații de regresie liniară:

— pentru soluții etalon de $Na_2S_2O_3$

$$\lg \tau = 2{,}276 - 0{,}918 \lg C; \tag{8}$$

— pentru soluțiile etalon de $Na_2S_2O_3 + C_2H_2O_4$ (1:1),

$$\lg\tau = 2{,}479 - 0{,}966 \lg C; \tag{9}$$

— pentru soluțiile de $Na_2CO_3 + Na_2S_2O_3$ (1:1),

$$\lg \tau = 2{,}455 - 0{,}936 \lg C. \tag{10}$$

Dispersiile datelor observate în jurul dreptei de regresie corespunzătoare, sînt:

— pentru soluțiile de clorură de sodiu ($\Delta T°C = 20$); ecuația (7);

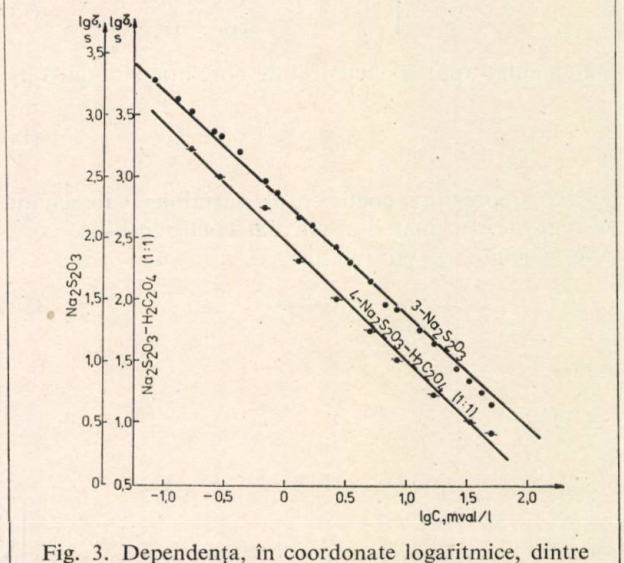


Fig. 3. Dependența, în coordonate logaritmice, dintre timpul necesar ridicării temperaturii probei cu $\Delta T = 40°C$ și concentrația soluției.

Tabelul 1

VALORILE COEFICIENȚILOR DE CORELAȚIE PENTRU CELE 5 SETURI DE EXPERIENȚE

Nr. crt.	Soluții folosite	s_y	s_x	r_{ox}	β_i	r_i
1	NaCl ($\Delta T = 40°C$)	0,852	0,882	−0,999	−0,999	0,998
2	NaCl ($\Delta T = 20°C$)	0,722	0,748	−0,999	−0,998	0,997
3	$Na_2S_2O_3$	0,878	0,952	−0,994	−0,996	0,990
4	$Na_2S_2O_3 + C_2H_2O_4$	0,826	0,840	−0,952	−0,983	0,940
5	$Na_2CO_3 + Na_2S_2O_3$	0,843	0,901	−1,000	−0,999	0,999

$$Y_i \pm 0{,}079$$

– pentru soluțiile de $Na_2S_2O_3$; ecuația (8);

$$Y_i \pm 0{,}132$$

– pentru soluțiile de $Na_2CO_3 + Na_2S_2O_3$; ecuația (10);

$$Y_i \pm 0{,}052$$

– pentru soluțiile de $Na_2S_2O_3 + C_2H_2O_4$; ecuația (9);

$$Y_i \pm 0{,}014.$$

În continuare, pentru a preciza mai bine ponderea cu care participă variabila independentă la modificarea lui y, s-a folosit analiza de corelație [4, 5]. S-a calculat în primul rînd coeficientul de corelație primară r_{ox}, cu relația:

$$r_{ox} = \frac{n \sum_i y_i x_i - \sum_i y_i \sum_i x_i}{n(n-1) \cdot s_y \cdot s_x} \tag{11}$$

în care dispersiile s_y și s_x sînt date de relațiile:

$$s_y = \sqrt{\frac{\sum_i y_i^2}{n-1} - \frac{\left(\sum_i y_i\right)^2}{n(n-1)}} \tag{12}$$

$$s_x = \sqrt{\frac{\sum_i x_i^2}{n-1} - \frac{\left(\sum_i x_i\right)^2}{n(n-1)}} \tag{13}$$

S-a calculat apoi coeficientul de corelație standard β_i:

$$\beta_i = \frac{b_i \cdot s_x}{s_y} \tag{14}$$

unde b_i reprezintă coeficientul variabilei x în ecuația de regresie. În final, s-a calculat coeficientul de corelație parțială r_i, cu relația:

$$r_i = \beta_i \cdot r_{ox} \tag{15}$$

Valorile găsite, pentru toate soluțiile-etalon folosite, sînt date în tabelul 1.

Valorile coeficientului de corelație parțială r_i foarte apropiate de 1, dovedesc că influența variabilei independente studiate, este determinantă în condițiile folosite experimental, efectul erorilor experimentale sau a altor factori fiind cu totul neglijabil.

Concluzii

Se propune o metodă rapidă pentru determinarea conținutului total de săruri al unei ape. Metoda prezintă avantajul că dispozitivul folosit, poate fi realizat ușor cu mijloace proprii.

Metoda propusă este suficient de precisă pentru a putea fi utilizată cu succes în analizele de rutină, dacă se folosesc diluțiile corespunzătoare astfel încît să se păstreze domeniul de concentrații recomandat. Pentru acest domeniu, metoda propusă a dat rezultate cu o precizie de $\pm 3 \div 5$ mg/l.

Cu ajutorul analizei de corelație și regresie, s-a demonstrat interdependența care există între cele două variabile, timpul necesar ridicării temperaturii soluției cu $\Delta T°C$ și concentrația sa. Între logaritmii celor două variabile a fost stabilită o ecuație de regresie liniară, care descrie cu o precizie foarte bună datele experimentale.

Bibliografie

1. CONSTANTINESCU, M., NICOLA, M. și BADEA T., Rev. Chim., **28**, nr. 10, 1977, p. 981
2. KULMAN, F., E., Corrosion, **17**, 1961, p. 34
3. GLÜCK, A., Metode matematice în industria chimică, Ed. tehnică, București, 1971
4. BROWNLEE, K., A., Statistical Theory and Methodology in Science and Engineering, New York, 1960
5. GAIE, W., L., Statistical Methods for Chemical Experimentation, Intersci. Publ., New York, 1952

ELENA SÂRGHIE
IOAN SÂRGHIE

Separarea prin extracție a elementelor din grupa a III-a

I. Separarea în sistemul clorură-prometazină

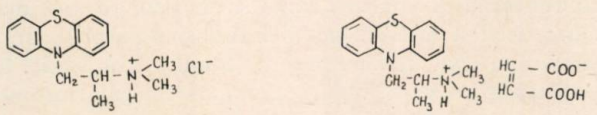
D.C. 543.7:543.244.6

The extraction of the elements of group III in diferent organic solvents using prometazine as reagent has been studied. The extraction with prometazine in benzene allows an effective separation of aluminium and indium from thallium and gallium and a separation of thallium from gallium. The extraction mechanism is based on the formation of ionic associations between prometazine (which protonizes in hydrochloric acid medium) and the chlorocomplex gallium and thallium ions.

Separarea prin extracție a elementelor din grupa a III-a principală a făcut obiectul multor cercetări [1—9]. Sistemele de extracție utilizate în scopul separării, au la bază fie formarea unui chelat fie formarea asocierilor ionice. Elementele galiu, indiu și taliu pot forma halogenocomplecși de forma $MX_n^{(n-3)-}$, care în sisteme convenabile generează asocieri ionice extractibile în solvenți organici.

Ținînd cont de faptul că derivații fenotiazinici, folosiți ca reactivi analitici [10], conțin în catena laterală un atom de azot ce poate protoniza, în mediu acid, generează cationi capabili să formeze asocieri ionice cu clorocomplecșii metalelor din grupa a III-a. Reactivii din această clasă au un caracter bazic comparabil cu al piridinei, chinolinei etc. [11].

Prometazina sau N-dimetilaminopropilfenotiazina se găsește sub formă de clorhidrat sau sub formă de maleat și are structura:



Partea experimentală

Pentru extracție s-au utilizat soluții apoase de clorură de galiu, clorură de indiu și clorură de taliu. În acest scop s-a folosit galiul, indiul și respectiv taliul metalic de puritate cunoscută, tratate la cald cu HCl. Excesul de acid se evaporă iar lichidul siropos obținut, slab acid, se aduce la flacon cotat. Pentru oxidarea taliului la clorură talică, soluția a fost tratată cu apă de brom și încălzită pînă la evaporarea excesului de brom.

Prometazina s-a dizolvat în apă distilată acidulată cu acid clorhidric sau în solvenți organici.

Pentru agitarea fazelor s-a folosit un dispozitiv cu programarea agitării prin rotire care permite variația vitezei de agitare, precum și standardizarea numărului de agitări (fig. 1).

Pentru extracție, soluțiile clorhidrice a acestor ioni metalici s-au echilibrat cu soluții de prometazină în diverși solvenți organici. Volumul celor două faze s-a menținut în majoritatea experimentelor egal (10 ml). În acest scop fazele apoase (care nu conțineau ionul metalic) și organice, au fost saturate în prealabil.

Probele pentru determinarea cantitativă au fost colectate din faza apoasă. Galiul s-a determinat spectrofotometric cu rodamină-B [12], indiul s-a determinat spectrofotometric cu oxină [13], iar taliul s-a determinat spectrofotometric cu rodamină-B [14]. Pentru o serie de experimente suplimentare, aceste elemente au fost determinate și prin spectrofotometrie de absorbție atomică. Determinările au fost realizate cu spectrofotometrele „Spekol" și V.S.U.-2 Carl Zeiss-Jena. Determinările prin absorbție atomică s-au realizat cu un aparat PYE UNICAM SP 90A-Series 2.

Calculul mărimilor ce caracterizează procesul de extracție s-a făcut cu relația:

$$E = \frac{100\ D}{D + V_a/V_0}$$

în care, E este procentul de extracție, D este coeficientul de repartiție iar V_a și V_0 reprezintă volumul fazei apoase și respectiv a celei organice.

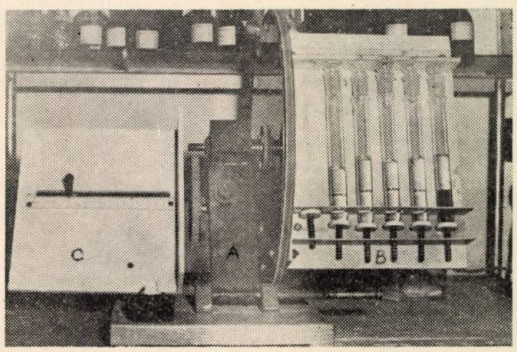


Fig. 1. Dispozitiv cu programarea agitării prin rotire: *A* — motor monofazat; *B* — sistemul de fixare a probelor supuse agitării; *C* — sistemul de programare al agitării.

Rezultate şi discuţii

Coeficientul de repartiţie a prometazinei

S-a determinat experimental repartiţia prometazinei în solvenţi organici, la diverse aciditǎţi ale fazei apoase. Pentru aceasta s-au echilibrat soluţii de prometazină (10^{-3} moli/l) în acid clorhidric de diverse aciditǎţi cu volume egale de solvent organic. Prometazina repartizată în cele două faze s-a determinat spectrofotometric cu acid fosfomolibdenic [15]. Rezultatele experimentale sînt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

Faza apoasă	Coeficientul de repartiţie al prometazinei					
	benzen	diclor-etan	cloro-form	toluen	*o*-xilen	diclor-metan
1 M HCl	1,70	6,70	22,47	0,86	1,82	13,25
2 M HCl	0,55	4,70	17,13	0,80	2,03	10,74
3 M HCl	0,68	4,00	22,47	0,78	1,63	9,00
4 M HCl	0,75	4,00	18,95	0,78	0,58	10,74
5 M HCl	0,71	3,41	17,13	0,64	0,52	9,00
6 M HCl	0,64	3,08	13,02	0,61	0,52	8,38
7 M HCl	0,61	2,95	13,02	0,55	0,58	7,86

Din analiza coeficienţilor de repartiţie al prometazinei în solvenţii aprotici consideraţi se constată că cel mai bine dizolvă prometazina cloroformul şi clorura de metilen. De asemenea se constată că odată cu creşterea aciditǎţii fazei apoase are loc o scădere a coeficientului de repartiţie, deci o solubilizare mai bună a prometazinei în soluţia acidă.

Influenţa aciditǎţii fazei apoase asupra procesului de extracţie

Procesul extracţiei aluminiului, galiului, indiului şi taliului din soluţii clorhidrice la diverse aciditǎţi, cu prometazină folosind ca solvent benzenul, este dependent de aciditatea fazei apoase. Rezultatele experimentale prezentate în figura 2 dovedesc că aluminiul şi indiul nu se extrag în faza organică, indiferent de aciditate, în timp ce galiul şi taliul se extrag. Taliul este extras cantitativ la o aciditate a fazei apoase egală cu HCl 2 M în timp ce galiul se extrage la o aciditate a fazei apoase mai mare de HCl 5 M. Odată cu creşterea aciditǎţii fazei apoase peste HCl 2 M se constată o scădere a procentului de extracţie, ceea ce dovedeşte instabilitatea complexului la aciditǎţi ridicate.

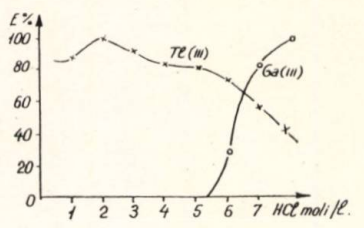


Fig. 2. Influenţa aciditǎţii fazei apoase asupra extracţiei elementelor din grupa a III-a cu prometazină.

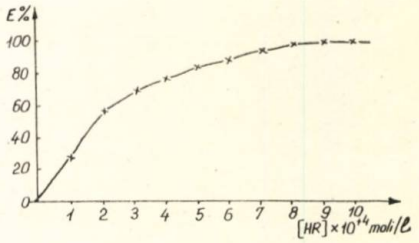


Fig. 3. Influenţa concentraţiei prometazinei asupra extracţiei taliului în benzen.

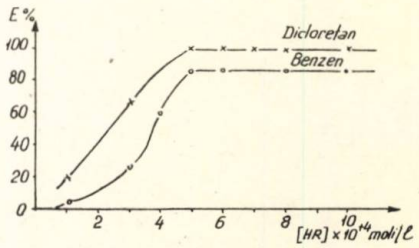


Fig. 4. Influenţa concentraţiei prometazinei asupra extracţiei galiului.

Extracţia cu prometazină în benzen, permite o separare eficientă a aluminiului şi indiului de taliu şi galiu, precum şi o separare a taliului de galiu. Această separare se poate realiza astfel: la soluţia acestor patru ioni a cărei aciditate este egală cu HCl 2 M se adaugă prometazină şi se echilibrează cu un volum egal de benzen. În faza organică se va repartiza complexul taliului cu prometazina iar în faza apoasă vor rămîne ionii clorocomplecşi de aluminiu, galiu şi indiu. După separarea fazei organice care conţine numai complexul de taliu, faza apoasă se acidulează cu acid clorhidric concentrat pînă se obţine o aciditate egală cu HCl 7—8 M. Se adaugă soluţie de prometazină (astfel ca în final concentraţia în prometazină să fie de 10 ori mai mare decît a ionilor metalici supuşi separării), apoi un volum egal de benzen şi se echilibrează fazele. În faza organică se va repartiza complexul galiu-prometazină, iar în faza apoasă rămîn clorocomplecşii de aluminiu şi indiu care nu pot fi separaţi prin această metodă.

Influenţa concentraţiei reactivului

Întrucît ionul Tl^{3+} se extrage 100% cu prometazină folosind ca solvent benzenul, s-a studiat acest proces mai amănunţit. S-a urmărit influenţa concentraţiei prometazinei asupra extracţiei taliului. În acest scop s-a folosit ca fază apoasă o soluţie de taliu trivalent de concentraţie 10^{-3} moli/l (în HCl 2 M) şi soluţie de prometazină de concentraţii variind între 10^{-4}—10^{-2} moli/l. Rezultatele experimentale (fig. 3) dovedesc că la o concentraţie mai mare decît 10^{-3} moli/l de prometazină procentul de extracţie este maxim.

Rezultate asemănătoare s-au obţinut şi în cazul extracţiei galiului cu prometazină, folosind ca solvent benzenul şi dicloretanul. În acest scop s-a folosit ca fază apoasă o soluţie de galiu de concentraţie $5 \cdot 10^{-4}$ moli/l (în HCl 7 M) echilibrată cu soluţii de

prometazină de concentrații variind între 10^{-4} și $5 \cdot 10^{-2}$ moli/l. Rezultatele obținute (fig. 4) dovedesc că o concentrație a prometazinei de 5—10 ori mai mare decît a galiului este suficientă pentru a obține procente maxime de extracție.

Absența prometazinei în sistemele de extracție studiate arată că galiul și taliul rămîn cantitativ în soluția clorhidrică, ceea ce dovedesc că prometazina poate fi utilizată ca reactiv pentru extracție.

Influența solventului organic

Un alt factor care influențează procesul de extracție îl constituie solventul organic utilizat. Literatura de specialitate conține numeroase studii privind rolul și importanța unei judicioase alegeri a solventului organic. La alegerea solventului s-a urmărit ca extracția să se producă rapid, separarea fazelor să fie netă, fazele să nu prezinte turbiditate, la limita de separare să nu formeze precipitat, prețul solvenților să fie acceptabil.

Pentru studiul extracției taliului și galiului cu prometazină s-au folosit în general solvenți aprotici nepolari: benzen, toluen, orto-, meta și paraxilen, clorură de metilen, cloroform, tetraclorură de carbon, dicloretan și acetat de butil. Acești solvenți se caracterizează prin faptul că nu formează legături de hidrogen cu moleculele substanțelor dizolvate, au constante dielectrice și momente de dipol mici [16]. Ei interacționează cu substanța dizolvată prin forțe nespecifice de orientare, inducție și de dispersie [17].

Pentru a studia rolul solvenților la extracția galiului în absența și prezența prometazinei s-a procedat astfel: 10 ml soluție clorhidrică HCl 6 M ce conține galiu ($5 \cdot 10^{-4}$ moli/l) și prometazină (10^{-2} moli/l) s-a echilibrat cu 10 ml solvent organic. După o agitare de 15 min, la o viteză constantă, s-a analizat galiul din faza apoasă și organică. Rezultatele sînt prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2

Nr. det.	Solventul	Procentul de extracție	
		fără prometazină	cu prometazină
1	Benzen	0,0	30,00
2	Toluen	0,0	77,65
3	*o*-xilen	0,0	51,35
4	*m*-xilen	0,0	0,0
5	*p*-xilen	0,0	55,2
6	Clorură de metilen	0,0	70,50
7	Cloroform	0,0	62,30
8	Tetraclorură de carbon	0,0	0,0
9	Dicloretan	0,0	98,70
10	Acetat de butil	100,0	100,00

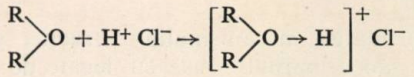
Pentru a studia rolul solvenților la extracția taliului în prezența și absența prometazinei, s-a procedat astfel: 10 ml soluție clorhidrică (2 moli/l) ce conține taliu trivalent ($5 \cdot 10^{-4}$ moli/l) și prometazină (10^{-2} moli/l) s-a echilibrat timp de 15 min cu un volum egal de solvent. Experimente similare s-au efectuat și în absența prometazinei. Rezultatele experimentale sînt prezentate în tabelul 3.

Analizînd datele din tabelele 2 și 3 se constată că cei mai potriviți solvenți pentru extracția galiului cu

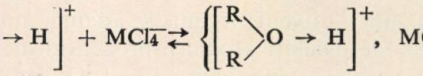
Tabelul 3

Nr. crt.	Solventul	Procentul de extracție	
		fără prometazină	cu prometazină
1	Benzen	0,0	100,00
2	Toluen	0,0	68,10
3	*o*-xilen	0,0	59,60
4	*m*-xilen	0,0	45,20
5	*p*-xilen	0,0	88,88
6	Clorură de metilen	0,0	0,00
7	Cloroform	0,0	0,00
8	Tetraclorură de carbon	0,0	0,00
9	Dicloretan	0,0	97,80
10	Acetat de butil	100,0	100,00

prometazină sînt: dicloretanul, toluenul, clorură de metilen și paraxilenul în timp ce pentru extracția taliului, solvenții cei mai indicați sînt: benzenul, dicloretanul, paraxilenul, toluenul și ortoxilenul. Acetatul de butil fiind un solvent oxigenat extrage galiul și taliul și în absența prometazinei. Solvenții organici oxigenați pot forma în mediu acid săruri de oxoniu conform reacției:



Clorocomplecșii metalici (MCl_4^-) pot reacționa cu săruri de oxoniu formînd complecși de tipul asocierilor ionice extractibile în faza organică.



Studiind sistematic extracția galiului ($1{,}3 \cdot 10^{-3}$ moli/l) și taliului ($5 \cdot 10^{-4}$ moli/l) cu prometazină (10^{-2} moli/l) în acești solvenți organici, în funcție de aciditatea fazei apoase s-au obținut rezultatele prezentate în tabelele 4 și 5.

Tabelul 4

Nr. crt.	HCl (moli/l)	Procentul de extracție în diverși solvenți				
		benzen	*o*-xilen	clorură de metilen	toluen	dicloretan
1	0,5	0,0	79,00	85,50	82,90	100,00
2	1	0,0	77,65	81,60	81,95	100,00
3	2	0,0	70,00	77,65	72,40	100,00
4	3	0,0	72,80	71,00	69,50	98,70
5	4	0,0	52,65	71,00	75,00	98,80
6	5	0,0	52,65	69,50	76,35	98,70
7	6	30,0	51,35	70,50	77,65	98,70
8	7	84,2	51,35	85,50	82,90	98,50

Tabelul 5

Nr. crt.	HCl (moli/l)	Procentul de extracție în diverși solvenți		
		benzen	clorură de metilen	dicloretan
1	0,5	86,5	98,2	100,0
2	1,0	86,9	98,4	100,0
3	2,0	100,0	94,1	100,0
4	3,0	94,0	91,35	100,0

Din analiza datelor prezentate în tabelele 4 şi 5 se constată că folosind ca solvent dicloretanul şi clorura de metilen nu se poate separa galiu de taliu, aceasta putîndu-se realiza utilizînd drept solvent benzenul.

Influenţa timpului şi a vitezei de agitare

Un alt factor ce poate influenţa procesul de extracţie îl constituie timpul de agitare al fazelor. La extracţia galiului şi taliului cu prometazină din soluţii clorhidrice echilibrul se realizează în mai puţin de 5 min, ceea ce dovedeşte că timpul de agitare al fazelor nu influenţează viteza de atingere a echilibrului.

Un alt parametru care s-a urmărit la studiul extracţiei galiului şi taliului cu prometazină, a fost viteza de agitare. Aparatul pentru agitarea probelor permite variaţia numărului de agitări în unitatea de timp. Rezultatele experimentale dovedesc că o agitare minimă de 50 rot/min asigură o bună extracţie.

Pentru a înlătura eventualele influenţe ale timpului de agitare, respectiv a vitezei de agitare, toate experimentele au fost conduse în aceleaşi condiţii de agitare (60—65 rot./min), timp de 15 min.

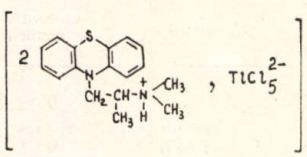
Mecanismul extracţiei în sistemul clorură-prometazină

În elucidarea mecanismului extracţiei galiului şi taliului s-au urmărit trei aspecte legate de: formarea unui chelat, a unei asocieri ionice sau a unei sări a acidului maleic.

Datele experimentale dovedesc că dacă în sistemele ce conţin galiu—prometazină—solvent organic, taliu-prometazină—solvent organic se adaugă un alt reactiv formator de chelaţi (oxină) procentul de extracţie nu este modificat. Dacă însă în sistemele considerate se adaugă un reactiv formator de asocieri ionice (rodamină-B) procentele de extracţie cresc. Aceasta este o dovadă că mecanismul extracţiei are la bază formarea unei asocieri ionice.

Pentru a vedea dacă nu se formează o sare simplă cu acidul maleic pus în libertate de prometazină (forma maleat) s-a încercat realizarea unor extracţii folosind ca reactiv acidul maleic în aceleaşi condiţii experimentale. În toate experimentele procentele de extracţie au fost zero, ceea ce dovedeşte că prometazina este reactivul formator de asocieri ionice.

Compusul dintre taliu şi prometazină a putut fi obţinut în stare solidă astfel: o soluţie acidă (HCl 2 M) de clorură talică s-a tratat cu un exces de prometazină (în HCl 2 M). S-a obţinut un precipitat de culoare galbenă. Precipitatul filtrat, este spălat cu HCl 2 M pentru a îndepărta excesul de prometazină, apoi spălat cu apă distilată şi uscat la temperatura camerei. Purificarea compusului s-a făcut prin recristalizare din acetonă. Analizele chimice şi fizico-chimice (spectrul în IR şi analiza termogravimetrică) conduc la următorul compus dintre prometazină şi taliu trivalent:

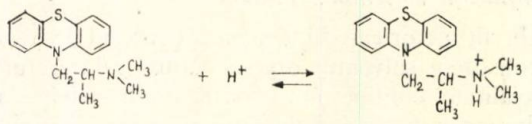


Mecanismul extracţiei taliului cu prometazină în solvenţi organici aprotici este dat de echilibrele:

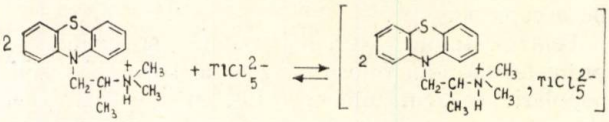
a. Formarea complexului talic

$$Tl^{3+} + 5\,Cl^- \rightleftarrows TlCl_5^{2-}$$

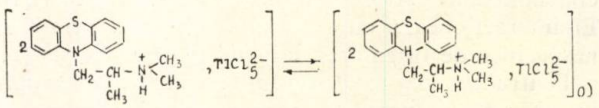
b. Protonizarea prometazinei



c. Formarea asocierii ionice



d. Repartiţia asocierii ionice în cele două faze



în care indicele *o* se referă la faza organică.

În concluzie se poate aprecia că prometazina poate fi utilizată drept reactiv organic pentru separarea prin extracţie a galiului de taliu, precum şi a separării acestora de aluminiu şi indiu. Mecanismul extracţiei are la bază formarea asocierilor ionice între prometazină şi ionii clorocomplecşi de galiu şi taliu.

Bibliografie

1. KRISHEN, A., FREISER, H., Analyst Chem., **31**, 1959, p. 923.
2. STARY, J., Analyst Chim. Acta, **28**, 1963, p. 132.
3. STARY, J., HLADKY, E., Analyst Chim. Acta, **28**, 1963, p. 227.
4. STEINBACH, J. F., FREISER, H., Analyst. Chem., **26**, 1954, p. 375.
5. FIŞEL, S., SĂRGHIE. I., Anal. şti. Univ. Iaşi Chimie, **16**, 1970, p. 117.
6. BOCK, R., HERRMANN, M., Z. Anorg. Allgem. Chem. **284**, 1956, p. 288.
7. BOCK, R., Z. Anal. Chem. **133**, 1933, p. 110.
8. ARMEANU, V., COSTINESCU P., Talanta, **14**, 1967, p. 699.
9. IRVING H. M., ROSSOTI, F, J. C., Analyst, **77**, 1952, p. 801.
10. BLAZEK, J., Die Pharmazie, **26**, 1971, p. 388.
11. CHATTON, L. G., LODY, E. M., Anal. Chem. **34**, 1962, p. 1 495.
12. SANDELL, E. B., Colorimetric Determination of Trace of Metals, 2-nd edition, Interscience Publishers, Iuc., New-York, 1959, p. 475.
13. JENTZSCH D., FROTSCHEN I., SCHWERDTFEGER G., SARFERT G., Z. analyt. Chem. **144**, 1955. p. 11,
14. SANDELL E. B., Colorimetric Determination of Trace of Metals, 2-nd edition, Interscience Publishers, Ina, New-York, 1959, p. 830.
15. STAN, M., DORNEANU, V., GHIMICESCU, GH., Talanta, **8**, 1977, p. 230.
16. PARKER, A. I., Quart. Reviews, **16**, 1962, p. 163.
17. RĂILEANU, M., Rolul solvenţilor în reacţiile compuşilor organici. Scrisul Românesc, Craiova, 1976, p. 99.

▲ ▲ ▲

VIRGIL ARMEANU
SOLOMON HORNAR

Influența unor parametri fundamentali asupra sensibilității metodei în analizele prin stripping anodic

D. C. 543.25

By applying in trace analysis the anodic stripping voltametry and the reverse polarography it has been considered that the basic parameters which influence to the greatest extent the results are the pre-electrolysis time and the magnitude of the mercury drop. The influence of these factors on increasing the sensitivity of the method applied has been studied. Polarograms, tables and diagrams with the results obtained are presented. Working in the case of some given conditions with the biggest mercury drop which offers the assurance that it will not detach during the operation, it is suggested that the pre-electrolysis time (te) be chosen as a function of the value of the ratio $\frac{\triangle f}{\triangle t_e}$ moles. μA^{-1} min^{-1}. It is suggested to work at that pre-electrolysis time at which the value of this ratio begins to decrease slowly and linearly with time.

Se știe că performanțele atinse de analizele prin stripping în decelarea urmelor, mergînd pînă la 10^{-10}—10^{-12} M, se datoresc mai ales tehnicii de lucru adoptate prin efectuarea analizelor în două etape: etapa concentrării și etapa redizolvării.

În voltametria de stripping anodic sau polarografie inversă prima etapă constă în concentrarea speciei de determinat printr-o preelectroliză pe un electrod adecvat — în acest caz pe un electrod cu picătură suspendată de mercur (EPSM). Electroliza se efectuează la un potențial constant, caracteristic fiecărui ion și a cărui valoare este mai mare cu 0,1—0,2 V față de potențialul de semiundă ($E_{1/2}$).

În timpul etapei de concentrare ionii, care urmează a se determina sînt supuși în principal la două procese: un proces de difuziune către electrodul de lucru și un proces electrochimic, respectiv o reducere, a lor pe electrod, formînd un amalgam:

$$M^{n+} + ne + \mathrm{Hg} \underset{\mathrm{II}}{\overset{\mathrm{I}}{\rightleftharpoons}} M(\mathrm{Hg}) \qquad (\mathrm{I})$$

În acest fel, datorită capacității mari de absorbție a mercurului pot fi separați toți ionii metalici dintr-un volum mare de soluție foarte diluată [1].

A doua etapă este cea a redizolvării, respectiv a trecerii metalului din amalgam, iarăși în soluție. Aceasta se efectuează la o tensiune uniform-variabilă (baleiaj) plecînd de la potențialul de preelectroliză înspre valori pozitive. Pe măsură ce potențialul devine mai pozitiv metalele din amalgam sînt oxidate generînd un curent i.

Graficul ce reprezintă funcția i—E, este o curbă cu un vîrf sau maxim, căruia îi corespunde un curent de vîrf (i_v) maxim proporțional cu concentrația metalului din amalgam (C_a), concentrație ce depinde de cea a ionilor metalului de determinat (C_s) din soluția de analizat.

În figura 1 se prezintă un exemplu de astfel de curbe, trasate direct de aparatul înregistrator, în anumite condiții de lucru, cu arătarea modului de măsurare, ce constituie de fapt o voltamogramă-stripping.

Curentul i_v maxim fiind proporțional cu concentrația ionilor care se determină C_s, în conformitate cu relația:

$$i_v \text{ maxim} = K \cdot C_s \qquad (\mathrm{II})$$

rezultatele analizelor prin aceste metode se vor calcula, în funcție de acest curent i_v maxim exprimat în μA, sau din înălțimea h a maximului curbei exprimată în mm. În analizele cantitative pentru eliminarea constantei K din relația (II) se utilizează în general metoda adaosului-etalon.

Curentul de vîrf i_v maxim, depinde de concentrația metalului din amalgam C_a, respectiv de concentrația ionilor de metal din soluția inițială C_s. Dar se știe că acest curent i_v maxim mai depinde și de niște parametri experimentali, ca de exemplu: timpul de electroliză t_e, mărimea picăturii de mercur ϕ, viteza de

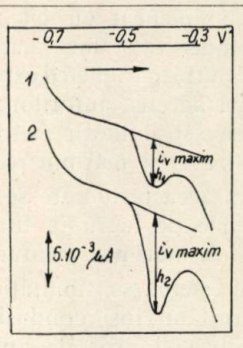


Fig. 1. Exemplu de voltamogramă-stripping i—E:
1 — i_v maxim $4{,}8 \cdot 10^{-3}$ μA; $h_1 = 13$ mm
2 — i_v maxim $9{,}9.10^{-3}$ μA; $h_2 = 27$ mm

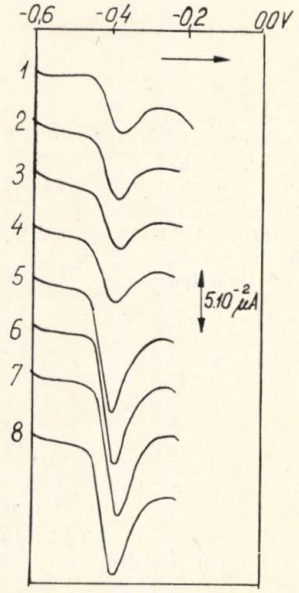


Fig. 2. Voltamograma i—E. Pb^{2+} 10^{-8} M în HCl 1M. Suprafaţa picăturii la $=1{,}19 \cdot 10^{-2}$ cm² 1,2,3,4, la $t_e = 3$ min.; 5,6,7,8 la $t_e = 6$ min.;

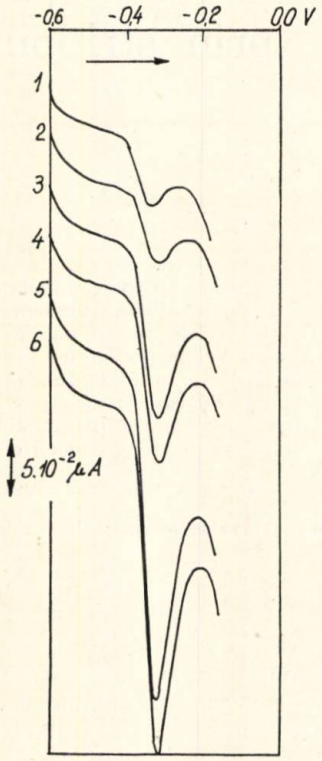


Fig. 3. Voltamograma i—E. Pb^{2+} 10^{-8}M în HCl 1M. Suprafaţa picăturii $= 1{,}79 \cdot 10^{-2}$ cm² 1,2 la $t_e = 1$ min.; 3,4 la $t_e = 3$ min.; 5,6 la $t_e = 6$ min.

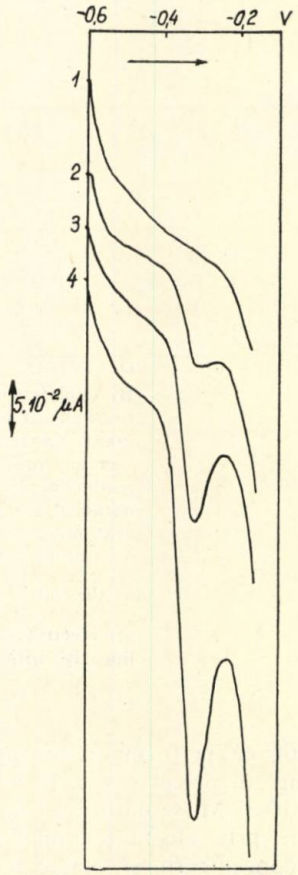


Fig. 4. Voltamograma i—E: Pb^{2+} 10^{-8}M în HCl 1M. Suprafaţa picăturii $= 2{,}39 \cdot 10^{-2}$ cm²:
1 — fără depunere; *2* — la $t_e = 1$ min.; *3* — la $t_e = 3$ min. *4* — la $t_e = 6$ min.

baleiaj, viteza de agitare a soluţiei, temperatura de lucru ş.a.

Făcînd analogia cu relaţiile de calcul din analizele gravimetrice unde cantitatea ionului de dozat, se calculează din produsul dintre masa de precipitat obţinută şi un factor de proporţionalitate numit factor gravimetric, care cu cît va fi mai mic, sensibilitatea metodei va fi mai mare [2], rezultă o relaţie de forma:

$$C_s = f \cdot i_v \text{ sau } f = \frac{C_s}{i_v} \qquad \text{(III)}$$

în care f este un factor de proporţionalitate care poate fi numit factor de sensibilitate. Factor, care, de asemenea, cu cît va fi mai mic, sensibilitatea metodei va fi mai mare.

Dintre parametrii experimentali enumeraţi anterior, după părerea autorilor contribuţia principală la creşterea sensibilităţii metodei, revine timpului de electroliză t_e şi mărimii picăturii de mercur ϕ.

În această lucrare se propune stabilirea condiţiilor optime de lucru în funcţie de timpul de electroliză t_e şi de mărimea picăturii de mercur ϕ care să conducă la creşterea sensibilităţii metodei iar în elaborarea ei autorii au fost conduşi de ideea găsirii unei relaţii practice şi uşor de aplicat.

Modul de lucru

A determina condiţiile optime, înseamnă de fapt a stabili modul de lucru, care să conducă — pentru o concentraţie dată C_s la obţinerea unui curent anodic i_v maxim, cît mai mare. Sau în alte cuvinte, cum trebuie lucrat pentru ca la concentraţii C_s mici să corespundă curenţi i_v mari.

Stabilirea condiţiilor optime de lucru, pentru metodele prin stripping nu constituie o noutate. Aproape fiecare cercetător sau colectiv de lucru, au început cu aceste căutări, care rămîn în permanenţă în atenţia lor. Sînt de semnalat în acest sens lucrările conduse de Stromberg [3 — 6] în care s-au stabilit relaţiile reciproce dintre curentul i_v maxim, mărimea electrodului de lucru, timpul de electroliză, volumul soluţiei, relaţii ce cuprind multe constante, anevoios de stabilit şi care conduc în final la o aproximare a parametrilor de lucru. Optimizarea condiţiilor de lucru şi stabilirea relaţiilor teoretice au făcut de asemenea obiectul cercetărilor colectivelor conduse de Katayukhin [7], Karbainov [8], ş.a.

S-a reţinut din cele prezentate în această lucrare că pentru obţinerea unor sensibilităţi mari, respectiv a unor curenţi i_v mari la aceeaşi concentraţie iniţială C_s, este necesară o concentraţie mare a ionului de deter-

Tabelul 1

MĂRIMEA PICĂTURII DE MERCUR

Rot. şurub. micrometric		Masa, g	Suprafaţa, cm^2	Volumul, cm^3
div.	grade			
2	60	$2{,}07 \cdot 10^{-3} \pm 3{,}1 \cdot 10^{-5}$	$1{,}19 \cdot 40^{-2}$	$1{,}52 \cdot 10^{-4}$
3	90	$3{,}10 \cdot 10^{-3} \pm 4{,}6 \cdot 10^{-5}$	$1{,}79 \cdot 10^{-2}$	$2{,}28 \cdot 10^{-4}$
4	120	$4{,}13 \cdot 10^{-3} \pm 6{,}1 \cdot 10^{-5}$	$2{,}39 \cdot 10^{-2}$	$3{,}04 \cdot 10^{-4}$

Tabelul 2

VALOAREA CURENTULUI i_v MAXIM ŞI A FACTORULUI DE SENSIBILITATE f, ÎN FUNCŢIE DE TIMPUL DE PREELECTROLIZĂ t_e ŞI A MĂRIMII PICĂTURII DE MERCUR

Număr figuri	Număr curbe	Suprafaţa picăturii, cm^2	t_e min	Curentul i_v maxim			f, moli μA^{-1}
				μA	μA/min	eroare relativă, %	
2	1	$1{,}19 \cdot 10^{-2}$	3	$0{,}5 \cdot 10^{-1}$			
	2			$0{,}5 \cdot 10^{-1}$	$1{,}8 \cdot 10^{-2}$		
	3			$0{,}5 \cdot 10^{-1}$			$19 \cdot 10^{-8}$
	4			$0{,}5 \cdot 10^{-1}$			
	5		6	$1{,}1 \cdot 10^{-1}$		5,2	
	6			$1{,}2 \cdot 10^{-1}$	$2{,}0 \cdot 10^{-2}$		
	7			$1{,}2 \cdot 10^{-1}$			$8{,}3 \cdot 10^{-8}$
	8			$1{,}2 \cdot 10^{-1}$	$\bar{X} = 1{,}9 \cdot 10^{-2}$		
3	1	$1{,}79 \cdot 10^{-2}$	1	$0{,}5 \cdot 10^{-1}$			$18{,}1 \cdot 10^{-8}$
	2			$0{,}5 \cdot 10^{-1}$	$5{,}5 \cdot 10^{-2}$		
	3		3	$1{,}5 \cdot 10^{-1}$	$5{,}0 \cdot 10^{-2}$		$6{,}6 \cdot 10^{-8}$
	4			$1{,}5 \cdot 10^{-1}$			
	5		6	$3{,}0 \cdot 10^{-1}$		5,1	
	6			$3{,}2 \cdot 10^{-1}$	$5{,}2 \cdot 10^{-2}$		$3{,}1 \cdot 10^{-8}$
					$\bar{X} = 5{,}2 \cdot 10^{-2}$		
4	1	$2{,}39 \cdot 10^{-2}$	—	—	—	—	—
	2		1	$0{,}7 \cdot 10^{-1}$	$7{,}4 \cdot 10^{-2}$		$13{,}5 \cdot 10^{-8}$
	3		3	$1{,}5 \cdot 10^{-1}$	$5{,}1 \cdot 10^{-2}$	17,4	$6{,}4 \cdot 10^{-8}$
	4		6	$3{,}8 \cdot 10^{-1}$	$6{,}3 \cdot 10^{-2}$		$2{,}6 \cdot 10^{-8}$
					$X = 6{,}3 \cdot 10^{-2}$		

Tabelul 3

VALORILE CURENTULUI MEDIU i_v MAXIM A DREPTEI DE PROPORŢIONALITATE ŞI A FACTORULUI DE SENSIBILITATE f ÎN FUNCŢIE DE TIMPUL DE PREELECTROLIZĂ ŞI MĂRIMEA PICĂTURII

Număr		t_e	i_v μA		f, moli μA^{-1}
figuri	curbe	x	Y	Y	
7, 8	2, 1	1	$0{,}2 \cdot 10^{-1}$	$2{,}1 \cdot 10^{-1}$	$43{,}5 \cdot 10^{-8}$
7, 9	2, 1	2	$0{,}4 \cdot 10^{-1}$	$4{,}1 \cdot 10^{-1}$	$23{,}3 \cdot 10^{-8}$
7, 8, 9	3, 2, 2	3	$0{,}7 \cdot 10^{-1}$	$6{,}3 \cdot 10^{-1}$	$14{,}3 \cdot 10^{-8}$
7	4	4	$0{,}8 \cdot 10^{-1}$	$8{,}4 \cdot 10^{-1}$	$11{,}8 \cdot 10^{-8}$
7	5	5	$1{,}1 \cdot 10^{-1}$	$10{,}5 \cdot 10^{-1}$	$9{,}0 \cdot 10^{-8}$
8, 9	3, 3	6	$1{,}2 \cdot 10^{-1}$	$12{,}7 \cdot 10^{-1}$	$8{,}1 \cdot 10^{-8}$
8, 9	4, 4	9	$1{,}9 \cdot 10^{-1}$	$1{,}91 \cdot 10^{-1}$	$5{,}1 \cdot 10^{-8}$
7	6	10	$1{,}9 \cdot 10^{-1}$	$21{,}3 \cdot 10^{-1}$	$5{,}0 \cdot 10^{-8}$
8, 9	5, 5	11	$2{,}5 \cdot 10^{-1}$	$25{,}6 \cdot 10^{-1}$	$3{,}8 \cdot 10^{-8}$
8, 9	6, 6	15	$3{,}3 \cdot 10^{-1}$	$32{,}0 \cdot 10^{-1}$	$3{,}0 \cdot 10^{-8}$

minat din amalgam C_a, concentraţie ce creşte prin mărirea timpului de preelectroliză t_e, sau mărind suprafaţa picăturii de mercur $\S$. Dar ambele posibilităţi sînt limitate. Timpi de preelectroliză mari 30, 60, 90 de minute conduc la o sărăcire a soluţiei în ionul de determinat iar sensibilitatea va creşte foarte puţin (vezi relaţia III). Mărimea picăturii de mercur este limitată de nişte condiţii hidrodinamice şi mecanice. Se ştie că la o mărire a picăturii de mercur peste anumite limite picătura suspendată este smulsă în timpul depunerii electrolitice datorită agitaţiei soluţiei şi a însăşi masei picăturii. Picăturile de mercur la electrodul EPSM se obţin prin rotirea şurubului micrometric cu 30, 60, 90, 120°, etc., respectiv cu 1, 2, 3, 4 diviziuni — cunoscînd că toată circumferinţa şurubului micrometric, fiind divizată în 12 sectoare. Pentru electrodul folosit de autori mărimile picăturii de mercur în funcţie de rotirea şurubului micrometric, sînt trecute în tabelul 1.

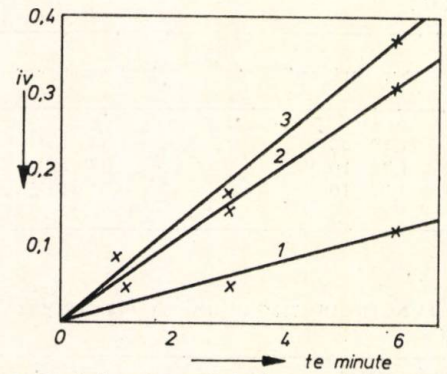


Fig. 5. Variaţia curentului i_{maxim} în funcţie de timpul de preelectroliză t_e:

1 — suprafaţa picăturii = $1{,}19 \cdot 10^{-2}$ cm²; *2* — suprafaţa picăturii = $1{,}79 \cdot 10^{-2}$ cm²; *3* — suprafaţa picăturii = $2{,}39 \cdot 10^{-2}$ cm².

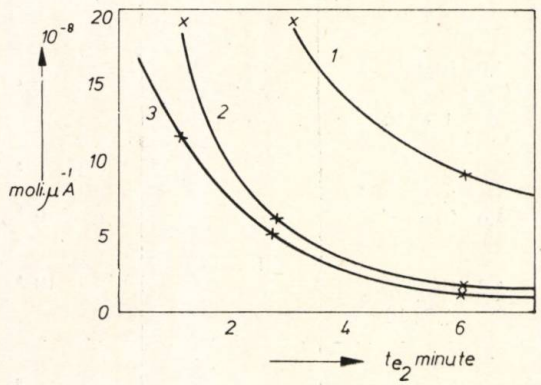


Fig. 6. Variaţia factorului de sensibilitate *f* în funcţie de timpul de preelectroliză la diverse mărimi a picăturii de mercur:

1 — suprafaţa picăturii = $1{,}19 \cdot 10^{-2}$ cm² ; *2* — suprafaţa picăturii = $1{,}79 \cdot 10^{-2}$ cm² = *3* — suprafaţa picăturii = $2{,}39 \cdot 10^{-2}$ cm².

Experimental s-a utilizat: un polarograf LP7 cu înregistrator EZ7 şi un electrod (EPSM) tip Kemula; soluţii de plumb 10^{-8} M în acid clorhidric 1M, ca soluţie de bază; viteza de baleiaj a potenţialului 0,4 $V \cdot min^{-1}$.

Voltamogramele stripping din figurile 2, 3 4 reprezintă curbele obţinute pe picături de mercur cu suprafaţa de 1,19; 1,79 şi $2{,}39 \cdot 10^{-2}$ cm² şi la timpuri de electroliză diferiţi 1, 3, 6, minute, celelalte condiţii de lucru rămînînd constante.

Pentru aprecierea acestor rezultate s-a evaluat curentul i_v maxim ce revine unei depuneri de un minut, s-a calculat eroarea relativă precum şi factorul de sensibilitate *f*. În tabelul 2 sint cuprinse aceste date.

În vederea comparării mai uşoare a valorilor trecute în tabelul 2 s-a reprezentat graficul variaţiei curentului i_v maxim în funcţie de timpul de preelectroliză pentru diverse mărimi a picăturii de mercur (fig. 5).

Pentru trasarea dreptelor de proporţionalitate din figura 5 s-a aplicat metoda celor mai mici patrate [9], utilizînd relaţia:

$$Y = a + bx \qquad (IV)$$

în care

$$b = \frac{\Sigma xy = \frac{(\Sigma x)(\Sigma y)}{n}}{\Sigma x^2 - \frac{(\Sigma x)^2}{n}}$$

$$a = \frac{\Sigma y - b\,\Sigma x}{n}$$

x — timpul de preelectroliză în minute
y — curentul mediu (i_v) maxim în μA

rezultînd ecuaţia dreptei pentru mărimea picăturii de

2 diviziuni $Y_1 = 0{,}014 + 0{,}0223x$
3 diviziuni $Y_2 = 0{,}01 + 0{,}0540x$
4 diviziuni $Y_3 = 0{,}005 + 0{,}0625x$

Din graficul din figura 5 se observă proporţionalitatea dintre curentul de vîrf i_v maxim, timpul de preelectroliză şi mărimea picăturii.

Urmărind variaţia factorului de sensibilitate *f* în funcţie de timpul de preelectroliză la diverse mărimi a picăturii de mercur, din valorile trecute în ultima coloană a tabelului 2, se poate constata că acest factor scade — deci sensibilitatea creşte pe măsură ce timpul de preelectroliză şi picătura de mercur cresc. Acest aspect rezultă mai pregnant din graficul din figura 6, care reprezintă variaţia factorului de sensibilitate *f* în funcţie de timpul de preelectroliză la diverse mărimi a picăturii de mercur.

Din graficul din figura 6 rezultă că într-adevăr factorul *f* scade respectiv, sensibilitatea metodei creşte, cu creşterea picăturii şi cu creşterea timpului de preelectroliză. Se observă de asemenea că această creştere nu este uniformă, pînă la timpi de preelectroliză de 4—6 min sensibilitatea creşte mai accentuat, după care urmează o creştere mai lentă.

Din curbele trasate s-a constatat că acelea care au fost ridicate în urma depunerilor pe picături de mercur de 4 diviziuni sînt afectate de erori relative mari (tabelul 2).

Menţinînd mărimea picăturii de mercur la 3 diviziuni şi mărind timpul de preelectroliză pînă la 15 min s-a putut pune mai clar în evidenţă aspectul scăderii factorului *f* în funcţie de timpul de preelectroliză. În acest mod s-au trasat curbele din voltamogramele prezentate în figurile 7, 8, 9.

În urma acestor determinări se impune calculul valorilor medii ale curenţilor i_v maxim obţinuţi la acelaşi timp de preelectroliză în cele trei voltamograme (figurile 7, 8, 9); calculul dreptei de proporţionalitate (Y) după aceleaşi criterii (relaţia IV) şi calculul valorii factorului de sensibilitate *f*, valori grupate în tabelul 3.

Valorile lui Y s-au dedus din relaţia:

$$Y = 0{,}0214x - 0{,}0013 \qquad (V)$$

şi reprezintă de fapt ecuaţia dreptei curentului i_v maxim funcţie de timpul de preelectroliză reprodusă în diagrama din figura 10, iar variaţia factorului de sensibilitate *f*, în funcţie de timpii de preelectroliză este reprezentată în graficul din figura 11.

Din graficul expus în figura 11 se observă scăderea factorului de sensibilitate odată cu creşterea timpului

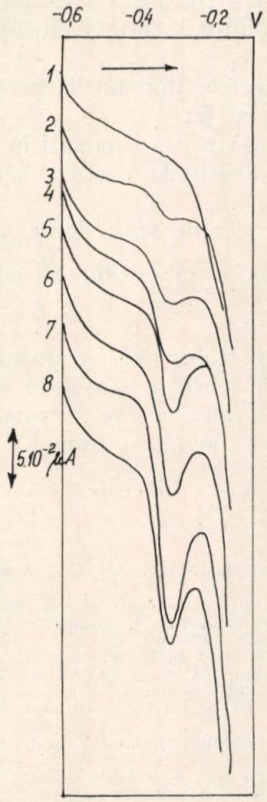


Fig. 7. Voltamograma i—E: Pb^{2+} 10^{-3}M în HCl 1M. Suprafața picăturii = $1{,}79 \cdot 10^{-2}$ cm². *1* — fără depunere; *2* — la t_e = 1 min.; *3* — la t_e = 2 min.; *4* — la t_e = 3 min.; *5* — la t_e = 4 min.; *6* — la t_e = 5 min.; *7* — la t_e = 10 min.; *8* — la t_e = 12 min.; v = 0,4 V min⁻¹.

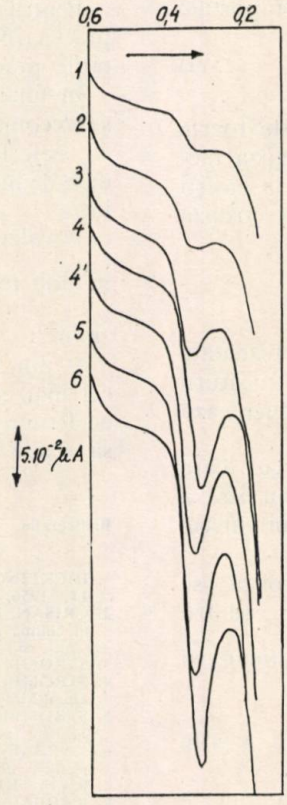


Fig. 8. Voltamograma i—E: Pb^{2+} 10^{-3}M în HCl 1M. Suprafața picăturii = $1{,}79 \cdot 10^{-2}$ cm². *1* — la t_e = 1 min.; *2* — la t_e = 3 min.; *3* — la t_e = 6 min.; *4* — și 4' la t_e = 9 min.; *5* — la t_e = 12 min.; *6* — la t_e = 15 min.; v = 0, 4 V min⁻¹.

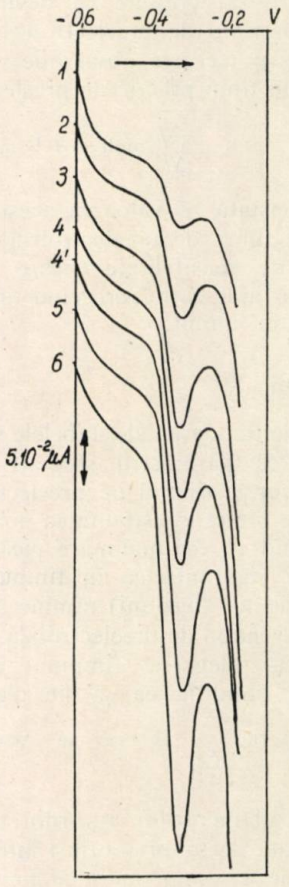


Fig. 9. Voltamograma i—E: Pb^{2+} 10^{-3}M în HCl 1M. Suprafața picăturii = $1{,}79 \cdot 10^{-2}$ cm². *1* — la t_e = 2 min.; *2* — la t_e = 3 min.; *3* — la t_e = 6 min.; *4* și 4' la t_e = 9 min.; *5* — la t_e = 12 min.; *6* — la t_e = 15 min.; v = 0,4 V min⁻¹.

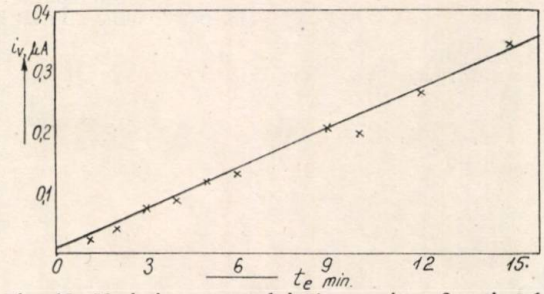


Fig. 10. Variația curentului i_v maxim funcție de timpul de preelectroliză.

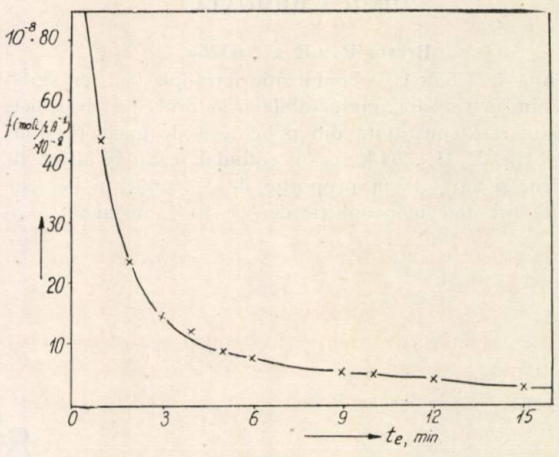


Fig. 11. Variația factorului de sensibilitate f în funcție de timpul de preelectroliză.

de preelectroliză, respectiv se observă o creştere a sensibilităţii metodei odată cu creşterea timpului de preelectroliză, creştere ce devine însă neînsemnată după un timp de preelectroliză de 6—7 min.

Bazaţi pe această observaţie s-a dedus că se poate stabili un timp practic de preelectroliză din raportul:

$$\frac{\Delta f}{\Delta t_e} \text{ moli} \cdot \mu A^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \qquad \text{(VI)}$$

Se constată că valoarea acestui raport este foarte mare la timpi de preelectroliză mici, din cauza factorului de sensibilitate f care este mare la aceşti timpi, şi tinde către zero cînd timpii de preelectroliză tind către infinit.

Concluzii

Din voltamogramele, tabelele şi graficele prezentate rezultă că parametrii studiaţi — mărimea picăturii de mercur şi timpul de preelectroliză — influenţează în mod direct sensibilitatea metodei.

Lucrînd cu cea mai mare picătură de mercur, care prezintă siguranţa că în timpul lucrului nu se va desprinde (3 diviziuni) rămîne de stabilit timpul cel mai convenabil de preelectroliză.

Pentru alegerea timpului de preelectroliză se impune condiţia ca să fie ales acel timp pentru care funcţia $\frac{\Delta f}{\Delta t_e}$ începe să scadă lent şi liniar cu timpul.

În cazul lucrărilor autorilor, această condiţie este satisfăcută de timpi cuprinşi între 6—8 min.

Desigur că timpi mari de preelectroliză conduc la creşterea sensibilităţii — dar practic după o anumită valoare a acestor timpi, creşterea sensibilităţii nu mai contează. Pe de altă parte timpi de preelectroliză mari conduc la accentuarea retrodifuziunii metalelor depuse pe picătura de mercur, şi în mercurul din capilară, fenomen ce constituie o sursă suplimentară de erori.

Pentru aceste motive considerăm că un timp de preelectroliză cuprins între 3—6 min satisface necesităţile practice.

În final pentru alegerea timpului de preelectroliză se recomandă următoarele:

— efectuarea a circa cinci determinări în condiţiile date de lucru la timpi diferiţi de preelectroliză cuprinşi între 1—15 min.

— calcularea factorului de sensibilitate f exprimat în moli μA^{-1} şi a valorii raportului $\frac{\Delta f}{\Delta t_e}$ moli$\cdot\mu A^{-1}\cdot\cdot\text{min}^{-1}$.

— din valoarea raportului (VI) se deduce timpul cel mai convenabil de lucru în sensul că să fie ales acel timp pentru care valoarea acestui raport începe să scadă liniar şi lent odată cu timpul.

Bibliografie

1. HICKLING, A., MAXWELL, J. şi SHENNAN, J. V., Anal Chim. Acta 14, 1956, p. 287.
2. CRIŞAN, I. A. Statistica analizelor chimice în metode fizice de analiză în chimia analitică, vol. IV, Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere, Bucureşti 1970, p. 110.
3. STROMBERG, A. G., Zavodsk. Lab. 29, nr. 4. 1963, p. 387.
4. STROMBERG, A. G., KAPLIN, A. A., şi NAZAROV, B. F., Electrokhim Metody Anal. Mater. 1972, p. 19.
5. STROMBERG, A. G.; Sb. Tr. Molodykh Uch. Tomsk Politekh. Inst. 1, 1973, p. 36.
6. KARBAINOV, YU. A., STROMBERG, A. G., Usp. Polyarogr. Nakopleniem 1973, p. 60.
7. KATYUKHIN, V. E., Usp. Polyarogr. Nakopleniem, 1973, p. 73.
8. KARBAINOVA, S. N., şi KARBAINOV, YU. A., Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Tekhnol, 17, nr. 12, 1974, p. 1791.
9. CEAUŞESCU D., Tratarea statistică a datelor chimico-analitice, Ed. tehnică, Bucureşti, 1973, p. 160.

* * *

brevet

COMPOZIŢIE TERMOPLASTICĂ CU STABILITATE CHIMICĂ RIDICATĂ

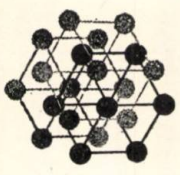
Brevet R.S.R nr. 63266

Invenţia se referă la o compoziţie termoplastică, cu stabilitate chimică ridicată, prelucrabilă prin procedee mecanice.

Aceasta este constituită din polietilenă de joasă presiune în proporţie de 45. . .94%, grafit coloidal şi/sau bisulfură de molibden, şi/sau talc în proporţie de 5 . .50%, polietilenă de înaltă presiune în proporţie de 5. . .50%, un agent antioxidant în proporţie de 0,003. . .0,9% şi/sau un agent de reticulare în proporţie de 1. . .5%.

Compoziţia, conform invenţiei, prezintă proprietăţi fizico-mecanice şi dielectrice îmbunătăţite faţă de materialele existente.

Dosar nr. 77 167
Data înregistrării: 20.12.1973 Int. Cl²: C 08 C 23/06
Data publicării: 20.02.1978 Titular: Combinatul petrochimic, B r a z i



HORST W. LANGFELD
ILDIKO DAN

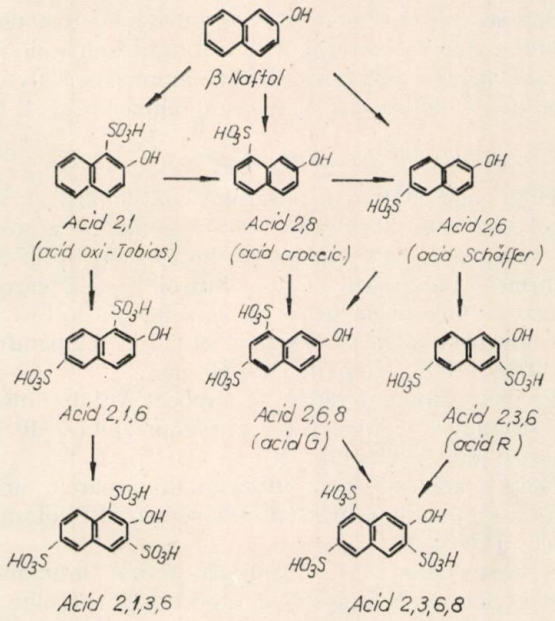
Contribuție la analiza cromatografică a produselor de sulfonare a β-naftolului

D. C. 543.544:547.6:5.1

A method allowing to reveal the composition of sulphonic acid mixtures from the sulphonation of β -naphtol, based on the chromatography of the monoazoic dies obtained by coupling with diasoderivate of *p*-nitroaniline has been worked out. Good separations have been obtained by eluting with a binary mixture ammonia 25%: water in a 1:2 ratio on Whatman 4 paper. The thin-layer chromatograms perform on G-Merck silicagel using as eluent the mixture n-butanol : ethanol : ammonia 25% in a ratio 3: 1: 1 can be used for quantitative estimations. The utilization of the chromatograhic method allows to establish the optimum working conditions in order to obtain the particularly important naphtol-sulphonic acids.

Acizii 2-naftol-sulfonici sînt substanțe de bază utilizate în sinteza intermediarilor pentru coloranți. Toți, cu excepția acizilor 2-naftol-4- și 5-sulfonici, se pot obține prin sulfonarea directă a β-naftolului [1]. Din reacția de sulfonare rezultă de regulă amestecuri de izomeri. Obținerea unui produs pur este dificilă și în unele situații imposibilă.

În funcție de parametrii de sulfonare aplicați, produsele de reacție diferă. În schema 1 sînt redate transformările posibile și produsele obținute în diferite condiții de reacție [2—12]:



Grupa sulfonică din poziția 1 este relativ ușor scindabilă hidrolitic. Prin fierbere în mediu apos slab acid sau alcalin acidul oxi-Tobias se transformă în β-naftol, iar acidul 2-naftol-1,6-disulfonic în acid Schäffer. În anumite condiții reacția este cantitativă și stă la baza unor metode de dozare [10].

Dintre produsele de sulfonare a β-naftolului, au dobîndit importanță practică deosebită acidul oxi-Tobias și sarea G (sarea monopotasică a acidului 2-naftol-6,8-disulfonic). Primul servește la obținerea acidului 2-naftilamin-1-sulfonic (acid amino-Tobias), care a înlocuit β-naftilamina cancerigenă în multe procese tehnologice și constituie astăzi materia primă pentru obținerea acidului 2-amino-5-naftol-7-sulfonic (acid J), un important intermediar pentru coloranți. La rîndul ei, sarea G reprezintă materia primă pentru sinteza acidului 2-amino-8-naftol-6-sulfonic (acid γ), un alt intermediar foarte important. Randamentele de obținere a acestor intermediari și mai ales puritatea lor, depinde în mare măsură de modul cum se conduce procesul de sulfonare a β-naftolului.

Alegerea unor condiții optime de sulfonare este de aceea o problemă esențială. Pentru cazul sării G acest deziderat nu s-a putut încă realiza satisfăcător, după cum reiese din diferențele mari între rețetele de fabricație menționate în literatură, atît în ce privește raportul dintre reactanți, cît și în ce privește durata și regimul de temperatură [1, 3—6, 10—12]. Reducerea sub 10—12% a conținutului de acid R în produsul de disulfonare nu a fost posibilă [1]. Sarea G tehnică conține de multe ori acid Schäffer netransformat, mult mai greu de separat decît sarea R [10]. Prezența acidului Schäffer este determinată de un raport nefavorabil între izomeri la sfîrșitul monosulfonării.

Stabilirea parametrilor optimi pentru procesul de sulfonare presupune posibilitatea urmăririi evoluției raportului între diverși acizi sulfonici formați pe parcursul sulfonării. Scopul lucrării de față este de a elabora o metodă de analiză simplă, rapidă și eficientă a compoziției masei de reacție de la sulfonarea β-naftolului, care să permită lămurirea intimității procesului și să conducă la stabilirea condițiilor potrivite de lucru pentru obținerea cu randament maxim a produsului de sulfonare urmărit.

Posibilităţi de determinare a compoziţiei amestecurilor de acizi 2-naftol-sulfanici

Pentru punerea în evidenţă a speciilor chimice conţinute în masa de reacţie de la sulfonarea β-naftolului se menţionează în literatură următoarele posibilităţi:

Dozarea iodometrică a acizilor Schäffer şi R [13]. Nu se pot pune în evidenţă pe această cale acizii croceic şi G, care nu pot fi ioduraţi în poziţia 1, precum şi acizii oxi-Tobias şi 2-naftol-1,6-disulfonic, care au poziţia 1 ocupată. Pe lîngă aceste dezavantaje metoda iodometrică este şi laborioasă.

Separarea prin cromatografie pe hîrtie [*14, 15*]. După developarea amestecului de acizi sulfonici, speciile prezente în masa de reacţie pot fi detectate fie prin localizarea prin fluorescenţă în lumina ultravioletă, fie prin cuplare cu o sare de diazoniu potrivită, de regulă clorură de *p*-nitro-benzen-diazoniu. Ambele posibilităţi de detectare nu permit însă punerea în evidenţă a acizilor sulfonici cu poziţia 1 ocupată. La aceasta se adaugă şi importantul dezavantaj că valorile Rf ale sării G şi sării R sînt foarte apropiate, ceea ce face ca în cromatogramele executate cu developanţii recomandaţi în literatură petele acestora să se suprapună.

Pentru înlăturarea dezavantajelor menţionate, în lucrarea de faţă s-a elaborat o metodă cromatografică bazată pe derivatizare. S-a cuplat în prealabil amestecul de acizi sulfonici cu un diazoderivat suficient de activ pentru a reacţiona cu toate speciile prezente şi apoi s-a developat amestecul de coloranţi monoazoici astfel obţinuţi.

S-au executat cromatograme pe hîrtie şi pe strat subţire.

Partea experimentală

Prepararea soluţiilor de coloranţi azoici

Dintre componentele de diazotare încercate, soluţia de clorură de *p*-nitro-benzen-diazoniu s-a dovedit a fi cea mai potrivită atît din punctul de vedere al stabilităţii în timp, cît şi în ceea ce priveşte comportarea în reacţia de cuplare, ea fiind suficient de activă pentru a cupla şi cu sarea G şi acidul croceic, acizii sulfonici mai puţin reactivi din amestec.

Cuplarea cu clorură de *p*-nitro-benzen-diazoniu s-a făcut în două variante, diferenţiate prin posibilitatea punerii în evidenţă a acizilor oxi-Tobias şi 2-naftol-1,6-disulfonic.

Varianta I

Se iau 20 cm³ sulfomasă (sau 5 g pastă de sare G brută) şi se introduc în 500 ml apă, sub răcire exterioară cu ghiaţă, avînd grijă ca temperatura să nu depăşească 3—5°C. Apoi se neutralizează la *p*H 7 cu soluţie apoasă 20% de carbonat de sodiu şi se mai adaugă 40 ml soluţie pentru asigurarea mediului de cuplare. Masa se încălzeşte de la sine la 12—15°C şi la această temperatură se execută cuplarea prin amestecarea cu clorură de *p*-nitro-benzen-diazoniu. După 10 minute de agitare reacţia este terminată. Pe parcursul reacţiei se controlează tot timpul mediul alcalin prin înroşirea hîrtiei de galben-briliant, precum şi prezenţa excesului de diazoderivat, decelat prin proba în aureolă cu soluţie de acid H (1-amino-8-naftol-3,6-disulfonic). Coloranţii formaţi se află parţial precipitaţi. Din masa de reacţie de la cuplare se iau 10 cm³ şi se diluează 80 cm³ apă de 80—90°C. Se agită pînă la dizolvare completă, ceea ce se întîmplă numai în cazul cînd sulfomasa nu a conţinut β-naftol nereacţionat; prin cuplare acesta dă un pigment monoazoic insolubil în apă. Soluţia, care poate conţine pigmentul insolubil, se trece într-un balon cotat de 100 cm³ şi se aduce la semn.

Varianta II

Se lucrează cu aceleaşi cantităţi şi în aceleaşi condiţii ca la varianta I cu excepţia că introducerea sulfomasei, respectiv a sării G brute în apă se face fără răcire. Amestecul acizilor sulfonici, diluat cu apă, se fierbe apoi sub reflux 1 oră. În aceste condiţii acidul oxi-Tobias trece în β-naftol, iar acidul 2-naftol-1,6-disulfonic în acid Schäffer. În continuare se alcalinizează şi se procedează ca la varianta I.

Developarea cromatogramelor

Cromatograma pe hîrtie

Cromatogramele au fost developate ascendent într-un cilindru de sticlă. S-a folosit hîrtie Whatman Nr. 4 aplicîndu-se pe linia de start 0,10—0,15 cm³ din soluţia amestecului de coloranţi monoazoici. S-a lucrat la 20±10°C.

Pentru developare s-au folosit amestecurile:

— developant Nr. 1: amestec ternar piridină: amoniac soluţie 25%: apă în raportul 1:1:1 (volume);

— developant Nr. 2: amestec binar amoniac soluţie 25%: apă în raportul 1:2 (volume).

Amestecuri cu compoziţie apropiată au fost recomandate pentru alte tipuri de coloranţi hidrosolubili: primul pentru coloranţi direcţi monoazoici (STAS 6330-68), al doilea pentru coloranţi alimentari [14, 16].

Cromatograme pe strat subţire

Drept fază staţionară s-a folosit un suport de silicagel G-Merk. Plăcile au fost pregătite cu ajutorul unui dispozitiv automat pentru întins strat tip 05-304 al firmei „Labor Müszeripari Müvek" — Esztergom/Ungaria. Grosimea stratului de silicagel a fost de 0,5 mm. Activarea s-a făcut în etuvă la temperatura de 100—110°C, timp de 30—60 min.

Pe placa cromatografică s-au aplicat 2 μl din soluţia amestecului de coloranţi (ceea ce reprezintă $2 \cdot 10^{-5}$ g amestec de acizi sulfonici).

Developarea s-a făcut utilizînd următoarele amestecuri recomandate în literatura pentru alţi coloranţi azoici [17, 18];

— developant Nr. 3: amestec ternar *n*-butanol: etanol:amoniac soluţie 25% în raportul 3:1:1 (volume);

— developant Nr. 4: amestec ternar *i*-propanol: metil-etilcetonă: amoniac soluţie 25% în raportul 4:3:3 (volume).

Identificarea petelor de colorant

Identificarea coloranţilor pe cromatogramă s-a făcut prin comparaţie cu cromatogramele coloranţilor

obținuți din acizi sulfonici puri, folosiți drept etalon. Acestea au fost de proveniență „Schuchard" — München/R.F.G. (acidul Schäffer și acidul croceic) și „Loba-Chemie" Wien-Fischamend/Austria (sarea R și sarea G).

Pentru acidul 2-naftol-3,6,8-trisulfonic identificarea s-a făcut prin deducție, în lipsa unui etalon din substanța pură. Drept ghid a servit faptul că în procesul de sulfonare pata atribuită acestuia apare numai spre sfîrșitul disulfonării și în cazul aplicării unor condiții mai severe (temperatura mai ridicată, exces mai mare de agent de sulfonare).

Punerea în evidență a acizilor oxi-Tobias și 2-naftol-1,6-disulfonic

Asupra prezenței acizilor oxi-Tobias și 2-naftol-1,6-disulfonic în amestecul de acizi 2-naftol-sulfonici s-a dedus prin compararea cromatogramelor amestecurilor de coloranți azoici preparate prin cele două variante. Apariția sau creșterea cantității de pigment rămas pe linia de start în cromatograma amestecului de coloranți preparat după varianta II, indică prezența acidului oxi-Tobias (care în condițiile de preparare s-a transformat în β-naftol). La fel, creșterea intensității petei corespunzătoare colorantului cu acid Schäffer în cromatograma amestecului de coloranți preparat după varianta II indică prezența acidului 2-naftol-1,6-disulfonic.

Rezultate și discuții

Cromatograme pe hîrtie

În tabelul 1 se indică culoarea petelor de colorant pe cromatogramă. Pe măsura uscării cromatogramei și evaporării amoniacului conținut în developant culoarea acestora se schimbă. Modificarea cea mai sensibilă se produce în cazul colorantului cu acid Schäffer. Întrucît reducerea conținutului de acid Schäffer în sulfomasă pe măsura înaintării procesului de sulfonare, precum și absența acestuia în sarea G tehnică, sînt obiective importante urmărite în fabricația industrială, schimbarea de culoare a petei constituie un important avantaj. În cazurile în care cromatograma este folosită în scop pur calitativ, prezența acidului Schäffer este ușor sesizabilă prin colorarea în violet a petei încă de la start.

Valorile Rf măsurate pe cromatogramele executate cu cei doi developanți folosiți sînt prezentate în tabelul 2.

Tabelul 1

CULOAREA PETELOR COLORANȚILOR DERIVAȚI PE CROMATOGRAMELE EXECUTATE PE HÎRTIE WHATMAN Nr. 4

Cuplanta	Culoarea petei pe cromatogramă	
	mediu NH_3	mediu neutru
Acid Schäffer	violetă	portocaliu-roșcată
Sare R	brună	roșie
Acid croceic	brună	portocalie
Sare G	brună	portocalie
Acid 2-naftol-3,6,8-trisulfonic	brună	portocalie

Tabelul 2

VALORILE Rf ALE COLORANȚILOR DERIVAȚI PE CROMATOGRAMELE EXECUTATE PE HÎRTIE WHATMAN Nr. 4

Cuplanta	Developant nr. 1 NH_4OH 25% : Py : apă 1 : 1 : 1 (vol.)	Developant nr. 2 NH_4OH 25%: apă 1:2 (vol.)
Acid Schäffer	0,220	0,280
Sare R	0,580	0,670
Acid croceic	0,700	0,790
Sare G	0,840	0,920
Acid 2-naftol-3,6,8-trisulfonic	0,900	0,990

Se observă că valorile Rf sînt destul de bine diferențiate, ceea ce dovedește o separare pe deplin satisfăcătoare. Petele de colorant sînt mai bine conturate în cazul folosirii developantului nr. 1, dar acesta prezintă inconvenientul mirosului neplăcut și toxicității piridinei, precum și al unei viteze de migrare mai reduse. Cromatogramele executate cu developantul nr. 2 se remarcă prin ușurința execuției.

În tabelele 1 și 2 nu se menționează colorantul obținut prin cuplarea cu β-naftolul (nereacționat sau rezultat din hidroliza acidului oxi-Tobias). Acesta fiind insolubil, rămîne la baza cromatogramei sub formă de precipitat de culoare roșcată.

Cromatograme pe strat subțire

Culoarea petelor și valorile Rf sînt indicate în tabelul 3.

Tabelul 3

CULOAREA PETELOR ȘI VALORILE Rf ALE COLORANȚILOR DERIVAȚI PE CROMATOGRAMELE EXECUTATE PE SILICAGEL G-Merk

Cuplanta	Culoarea petei colorantului derivat	Valori Rf	
		Developant Nr.3 n-BuOH: EtOH: NH_4OH 25% 3:1:1 (vol.)	Developant Nr. 4 i-PrOH + MEC: H_2O 25% 4:3:3 (vol.)
Acid 2-naftol-3,6,8-trisulfonic	portocalie	0,180	0,510
Sare R	roșie	0,325	0,760
Sare G	portocalie	0,850	0,850
Acid croceic	portocalie	0,900	0,900
Acid Schäffer	portocalie-roșcată	0,930	0,930

Se observă o modificare a ordinei coloranților în comparație cu cromatogramele pe hîrtie.

În cazul utilizării developantului Nr. 3 se obține o separare mai bună a componentelor. Calitatea cromatogramei executată cu acest developant recomandă utilizarea ei pentru determinări cantitative.

Concluzii

S-a elaborat o metodă de analiză a amestecurilor de acizi 2-naftol-sulfonici, bazată pe transformarea acestora în derivați (coloranți azoici) ce au fost apoi separați cromatografic.

Cromatografia ascendentă pe hîrtie, folosind drept developant amestecul ternar piridină: amoniac soluție

25%: apă în raport 1:1:1 (volume) permite o bună separare a componentelor. Ea poate fi aplicată la verificarea calitativă a sării G brute folosită în fabricaţia acidului γ, precum şi a acidului oxi-Tobias folosit în fabricaţia acidului J. O separare satisfăcătoare se obţine şi prin folosirea drept developant a amestecului binar amoniac soluţie 25%: apă în proporţie 1:2 (volume). Datorită uşurinţei execuţiei, cromatograma executată cu acest developant se recomandă ca probă de analiză interfazică, aplicată pentru urmărirea calitativă a evoluţiei procesului de sulfonare a β-naftolului în vederea obţinerii sării G.

Cromatograma pe strat subţire folosind drept fază fixă silicagelul G-Merk şi drept developant amestecul ternar *n*-butanol : etanol : amoniac soluţie 25% în raport 3:1:1 (volume) poate fi aplicată la determinarea cantitativă a compoziţiei sulfomaselor de la sulfonarea β-naftolului.

Bibliografie

1. HOUBEN-WEYL, Methoden der organischen Chemie, vol. IX, Ed. Georg Thieme, Stuttgart, 1955, p. 487.
2. * * *, BIOS Final Rep. 986, 1946, p. 259.
3. * * *, BIOS Final Rep. 986, 1946, p. 387.
4. * * *, Patent S.U.A. 1880442, 1929; Chem. Zentr. 1933 I, p. 2315.
5. VORONŢOV, I. I., Chem. Abstr. **42**, 1948, p. 3373.
6. * * *, FIAT Final Rep. 1016, 1947, p. 19.
7. * * *, FIAT Final Rep. 1016, 1947, p. 21.
8. VORONŢOV, I. I. şi SOKOLOVA, P. N., Chem. Abstr. **31**, 1937, p. 7053.
9. PETITCOLAS, P. şi DEVELOTTE J. Bull. Soc. Chim. France, **53**, 1950, p. 1104.
10. FIERZ DAVID H. E. şi BLANGEY L., Grundlegende Operationen der Farbenchemie, Ed. Springer, Wien, 1955, p. 188.
11. * * *, Ullmann's Encyklopädie der technischen Chemie, vol. VII, Ed. Urban u. Schwarzenberg, Berlin — Wien, 1931, p. 339, 841.
12. * * *, Ullmann's Encyklopädie der technischen Chemie, vol. XII, Ed. Urban u. Schwarzenberg, München-Berlin, 1960, p. 612.
13. LASTOVSKI R. P. şi WEINSTEIN IU. I., Techniceski analiz v proizvodstva promejutocinîh produktov i krasiteli, ediţia III-a, ed. Goshimizdat, Moskva, 1958, p. 233.
14. HAIS I. M., K. MACEK, Cromatografie pe hîrtie (trad. din l. cehă), Ed. tehnică, Bucureşti, 1960, p. 676.
15. LATINAK I. şi SKALIŢKI L., Chem. Listy, **50**, 1956, p. 1598; **48**, 1954, p. 84, 1354.
16. THALER H. şi SOMMER G., Z. Lebernsm. Untersuch. u. Forsch. 97, 1954, p. 345.
17. PELLONI-TAMAŞ V. şi JOHAN F., Cromatografia în strat subţire, Ed. tehnică, Bucureşti, 1971, p. 259.
18. POLLARD F. H., MICKLESS G., SAMUELSON T. J. şi ANDERSON R. G., J. Chromat., **16**, 1965, p. 231.

* * *

recenzie

* * * HOUILLIFICATION ET PETROLE. Contributions de la pétrologie des charbons à l'exploration de l'huile et du gaz naturel. **Carbonificare şi petrol. Contribuţii ale petrografiei cărbunilor la explorarea petrolului şi gazului natural.** Ed. Bureau de Recherches Geologiques et Minieres, 1977, 200 pag., 145 fig.

Lucrarea a fost realizată de un colectiv de cercetători experimentaţi în studiul microscopic al cărbunilor şi prezintă tehnici şi date noi în fluorescenţa cantitativă.

Cele şase părţi, care compun lucrarea, au ca scop comun, în afara descrierii aparaturii şi tehnologiei de lucru, identificarea diferiţilor constituienţi ai masei organice bituminoase care nu se pot individualiza prin alte mijloace, analiza procesului de carbonificare a cărbunilor şi aplicarea datelor obţinute la explorarea ţiţeiului şi gazului.

În particular fiecare din aceste şase lucrări are următorul obiect:

1. Tehnologia fluorescenţei cantitative tratată în spectre dezvoltate pe gama completă a lungimii de undă a luminii vizibile. Se descriu: aparatura, măsurarea şi corecţia rezultatelor, reprezentarea în curbe spectrale a fluorescenţei materialului de spori, rezultatele şi relaţia cu caracteristicile chimice şi optice ale carbonificării.

2. Descrierea microscopică a noi constituenţi liptinitici, dintre cei mai hidrogenaţi, ai cărbunilor, cu o compoziţie asemănătoare hidrocarburilor. Se fac aprecieri privind compoziţia chimică a acestora, observaţii şi relaţii cu geneza altor constituienţi în cursul carbonificării.

3. Geneza produselor bituminoase şi posibilitatea studiului la microscop cu ajutorul metodelor fluorescenţei cantitative. Ea are loc într-un domeniu limitat de carbonificare corespunzător celui al genezei petrolului şi favorabil pentru formarea huilelor cocsificabile. Limitele acestui domeniu sînt marcate în general de transformări rapide — în salturi de carbonificare — ale constituenţilor. Primul salt de carbonificare corespunde aproximativ cu începutul formării petrolului, „linia de naştere" şi la al doilea, la limita huile de gaz/huile grase —28% MV cu desvoltare pînă la circa 20% MV, se formează în majoritate hidrocarburi gazoase. Se redau proprietăţile microscopice şi chimice ale substanţelor exinitice şi vitrinitice şi din punct de vedere economic această limită corespunde cu „linia de dispariţie" a petrolului. Între cele două salturi se situează „faza de bituminizare".

Cercetarea microscopică este întovărăşită de aceea chimică prin extracţii ale substanţei bituminoase şi studiul lor. Se dau diagrame cu relaţiile dintre hidrocarburile parafinice şi acele aromatice în funcţie de rang.

4. Studiu comparativ al transformărilor termice ale argilelor şi substanţei organice la carbonificare. Se discută relaţiile dintre transformările chimice şi fizice şi factorii principali de carbonificare, presiune şi temperatură. Durata de încălzire joacă rolul determinant în transformarea minerală.

5. Relaţia între rangul de carbonificare al cărbunilor şi prezenţa hidrocarburilor — petrol şi gaze naturale — ilustrate cu planşe. Carbonificarea substanţelor organice este generatoare de gaz în funcţie de rangul atins. Astfel recunoaşterea stadiului de carbonificare regională reprezintă o cale de explorare a gazului natural.

6. Studiul carbonificării şi cristalinităţii argilelor într-o regiune foarte metamorfozată, cu punerea în evidenţă a transformărilor termice, în scopul prospecţiunii de gaz natural.

Lucrarea, cu specific de studiu microscopic al materialelor organice, bituminoase, ceroase şi răşinoase, se adresează unui număr larg de cercetători în domeniile de analiza structurii fizice şi chimice a cărbunilor-ligniţi şi huile tinere în special —, carbonificarea şi clasificarea cărbunilor bruni şi a materiei organice dispersate şi relaţiile cu geneza hidrocarburilor.

Avînd în vedere actualitatea subiectelor tratate, tehnicile şi datele noi în domeniile studiate, modul modern de prezentare şi interpretare ale acestora, lucrarea, necesară atît celor care activează în laboratoare cît şi în industrie, este de interes deosebit şi multiplu.

CORNELIA PANAITESCU

◇ ◇ ◇

ALEXANDRU PAVEL

Calculul mecanic al tubulaturii rectilinii a serpentinelor de reacție ale cuptoarelor tehnologice petrochimice

D.C.66.041:665.5.051:661.7

The description is given of a new method for the mechanical calculus of the rectilinear tubing of reaction coils in technological petrochemical furnaces for reforming, cracking, pyrolysis a.s.o. which are operated at high temperatures under creep conditions. The problem is solved distinctly for the two following cases: a) the wall thickness is constant in time and the metal destruction (in time) by corrosion, erosion, oxidation, carburizing etc. are excluded, and b) the wall thickness is variable in time and the destructions (limited in time) by corrosion, erosion, oxidation, carburizing etc. are inevitable.

1. Generalități. Formularea problemei

După cum se știe, pînă în prezent, calculul mecanic al tubulaturii rectilinii a serpentinelor de reacție din cuptoarele tubulare, în care se desfășoară procese termodistructive la temperaturile ridicate specifice tehnologiilor petrochimice moderne (cracare, reformare, piroliză etc.), se face — în principal și de regulă — cu formulele generale corespunzătoare teoriei clasice a învelișurilor cilindrice supuse la presiune interioară uniformă, condiția de rezistență formulîndu-se, în conformitate cu criteriul Galilei-Rankine al efortului unitar normal principal maxim, astfel:

$$\sigma_{max} = \sigma_1 \leqslant \sigma_{as} = \varphi\sigma_a, \qquad (1)$$

în care $\sigma_{max} = \sigma_t$ pentru elementele tubulare cu perete subțire (pentru care $\beta < 1{,}10$) și $\sigma_{max} = \sigma_{ti}$ pentru elementele tubulare cu perete gros (pentru care $\beta \geqslant 1{,}10$).

Evident, un asemenea mod de abordare, formulare și rezolvare a problemei este simplist și riscant, deoarece nu ține seama că (fig. 1):

— eforturile unitare inelare σ_t sînt maxime la suprafața interioară $SI\,(R)$ a elementelor tubulare presurizate din interior (deci $\sigma_{ti} = \sigma_{max}$), ele micșorîndu-se cu grosimea peretelui, s (adică radial) spre suprafața exterioară $SE\,(R)$;

— temperatura peretelui metalic este maximă la suprafața exterioară SET a elementelor tubulare încălzite din exterior (deci $t_e = t_{max}$), ea micșorîndu-se cu grosimea peretelui s_1 (adică radial) către suprafața interioară SIT; așadar, legile de variație cu grosimea peretelui a eforturilor unitare și a temperaturii sînt inverse în cazul tubulaturii serpentinelor de reacție ale cuptoarelor tehnologice petrochimice;

— peretele metalic al tubulaturii serpentinelor de reacție este un foarte puternic și direct receptor și transmițător de căldură, de regulă acestuia revenindu-i* densități ale fluxului termic de peste 23 kW/m²;

— în timp, grosimea s_1 a peretelui metalic al tubulaturii serpentinelor de reacție poate varia, aceasta putîndu-se micșora datorită unor procese exterioare sau/și interioare de coroziune, eroziune, oxidare, carburare etc.;

— fluajul afectează nu numai capacitatea portantă mecanică a materialelor metalice utilizate pentru executarea tubulaturii serpentinelor de reacție, ci și starea lor constructiv-geometrică.

În cele ce urmează, calculul mecanic al tubulaturii rectilinii a serpentinelor de reacție ale cuptoarelor tehnologice petrochimice se va efectua cu luarea în considerație a celor menționate, soluționarea problemei prezentîndu-se distinct pentru următoarele două cazuri:

a) grosimea de perete s_1 și, deci, grosimea de rezistență s sînt *constante în timp*, fiind *excluse* distrugerile de material — în timp — prin coroziune, eroziune, oxidare, carburare etc.;

b) grosimea de perete s_1 este *variabilă în timp*, deci grosimea de rezistență s poate deveni variabilă în timp, fiind *inevitabile* distrugerile (limitate) de material — în timp — prin coroziune, eroziune, oxidare, carburare etc.

Pentru ambele cazuri se vor considera următoarele:

— diametrul exterior tehnologic al tubulaturii date îndeplinește condiția $D_{et} \geqslant 2$ in $= 50$ mm;

— densitatea fluxului termic, corespunzătoare serpentinei tubulare de reacție a cuptoarelor tehnologice petrochimice, satisface condiția $q \geqslant 23$ kW/m²;

— presiunea de calcul p este — conform [10] — egală cu suprapresiunea (presiunea manometrică) interioară maximă a mediului tehnologic, corespunzătoare condițiilor normale de funcționare (care includ și situațiile în care se pot depune anumite cantități, admisibile, de cocs petrolier);

— temperatura de calcul t este — de asemenea conform [10] — egală cu temperatura maximă a peretelui metalic al tubulaturii, corespunzătoare, evident, suprafeței exterioare tehnologice SET a acesteia; prin calcul, această temperatură se poate evalua cu formula propusă în norma nord-americană API RP 530, și anume:

$$t = t_{mt} + \Delta t_{sp} + \Delta t_c + \Delta t_m = t_{mt} + \Delta t_{tot} = \frac{q}{\lambda_t} = \left(\frac{\Phi}{A_{et}}\right)\left(\frac{1}{\lambda_t}\right), \qquad (2)$$

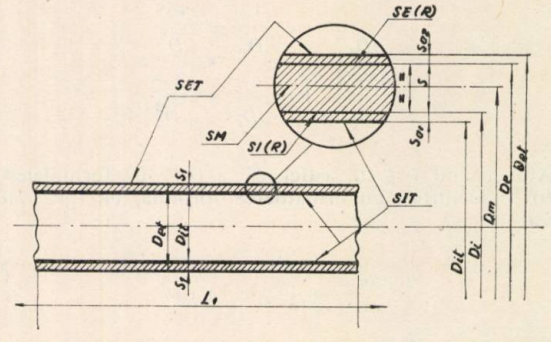


Fig. 1. Mărimile constructiv-dimensionale caracteristice ale elementelor tubulare rectilinii.

* Terminologia veche: tensiuni termice de peste 20 000 kcal/(m²·h), respectiv de peste 8 000 Btu/(sq ft.,h).

în care:

$$\frac{1}{\lambda_t} = \rho_t = \frac{1}{\lambda_{sp}} + \frac{1}{\lambda_c} + \frac{1}{\lambda_m}. \tag{3}$$

2. Cazul 1. Grosimea peretelui este constantă în timp ($s_1 = s$, $s_a = 0$)

Se consideră următoarea ecuație de tip Bailey [1;2]:

$$a\,\sigma_{t\,\max}^{n'} \exp(bt) = \frac{a \exp(bt)}{2}\left(\frac{3}{4}\right)^m \left[1 + \left(\frac{1}{2}\right)^{n'-2m}\right]\left(\frac{2}{n}\right)^{n'} \times$$

$$\times \left[\frac{\beta^{\frac{2}{n}}(\beta-1)}{\beta^{\frac{2}{n}} - 1}\right]^{n'} \sigma_{\max}^{n'}, \tag{4}$$

în care:

$$n = \frac{n'}{1 + q' b / 4\pi\lambda_m}. \tag{5}$$

Împărțind ambii termeni ai ecuației (4) prin $[a \exp(bt)]$, dentru $n' = 6$ și $m = 2$, în urma extragerii rădăcinii de ordinul n', se obține:

$$\sigma_{t\,\max} = \frac{1{,}68}{n} \frac{\beta^{\frac{2}{n}}(\beta-1)}{\beta^{\frac{2}{n}} - 1} \sigma_{\max}, \tag{6}$$

pentru $n = 2$* rezultînd:

$$\sigma_{t\,\max} = 0{,}84\,\beta\,\sigma_{\max} = \frac{0{,}84}{1-\lambda}\sigma_{\max}, \tag{7}$$

respectiv:

— în cazul elementelor tubulare *cu perete subțire* (*PS*), pentru care $\beta < 1{,}1$ și $\sigma_{\max} = \sigma_t = k_{PS}\,p$:

$$\sigma_{t\,\max}^{PS} = \frac{2-\lambda}{2{,}38\lambda(1-\lambda)}\,p = \frac{pD_e}{4{,}76\,s}\,\frac{1 - \frac{s}{D_e}}{0{,}5 - \frac{s}{D_e}}; \tag{8}$$

— în cazul elementelor tubulare *cu perete gros* (*PG*), pentru care $\beta \geqslant 1{,}1$ și $\sigma_{\max} = \sigma_{ti} = k_{PG}\,p$:

$$\sigma_{t\,\max}^{PG} = \frac{2 - 2\lambda + \lambda^2}{1{,}19\lambda(2 - 3\lambda + \lambda^2)}\,p =$$

$$= \frac{pD_e}{4{,}76\,s}\,\frac{2 - \frac{4s}{D_e} + \frac{4s^2}{D_e^2}}{1 - \frac{3s}{D_e} + \frac{2s^2}{D_e^2}}. \tag{9}$$

Atunci cînd $s \ll D_e$, astfel că $s/D_e \to 0$, formulele (8) și (9) se identifică cu următoarea formulă, cu totul *particulară*:

$$\sigma_{t\,\max} = \frac{p\,D_e}{2{,}38\,s} = \frac{p}{1{,}19\lambda}, \tag{10}$$

* Această valoare, care corespunde riguros pentru $q = 20\,000$ kcal/(m²·h) = 8 000 Btu/(sq.ft.,h) = 23,26 kW/m², situează calculul mecanic al serpentinelor tubulare de reacție pe partea sa acoperitoare în toate cazurile cînd $q > 23{,}26$ kW/m².

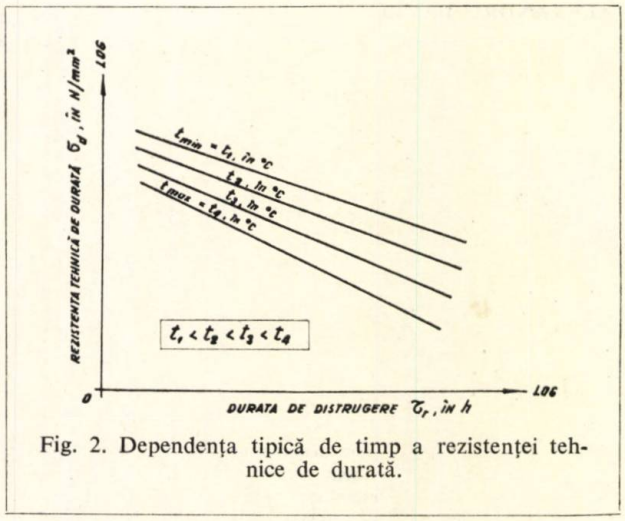


Fig. 2. Dependența tipică de timp a rezistenței tehnice de durată.

această din urmă formulă fiind menționată în lucrările [3,10] sub forma:

$$\sigma_{t\,\max}^{API} = \frac{p\,D_e}{2{,}4\,s} = \frac{p\,R_e}{1{,}2\,s}, \tag{11}$$

rezultînd:

$$\sigma_{t\,\max}^{API} = \frac{p}{1{,}2\,\lambda}, \tag{12}$$

pentru care corespunde $\sigma_t = \frac{1-\lambda}{\lambda}\,p = k_{API}\,p$.

Corelarea valorilor simplexurilor dimensionale λ și β cu cele ale factorilor de caracterizare k_{PS}, k_{PG} și k_{API} se face în tabelul 1, din analiza căruia rezultă:

— pentru $\lambda = 2s/D_e \leqslant 0{,}018$, respectiv pentru $\beta \leqslant 1{,}0183$, $k_{PS} = k_{PG}$, ceea ce înseamnă $\sigma_t = \sigma_{ti}$, nefiind necesară deci diferențierea, din punctul de vedere al calculului mecanic, în elemente tubulare cu perete gros și elemente tubulare cu perete subțire;

— pentru $\lambda = 2s/D_e > 0{,}018$, respectiv pentru $\beta > 1{,}0183$, $k_{PS} < k_{PG}$, ceea ce înseamnă $\sigma < \sigma_{ti}$, fiind necesară deci diferențierea, din punctul de vedere al calculului mecanic, în elemente tubulare cu perete gros și elemente tubulare cu perete subțire;

— pentru oricare valoare $\lambda \geqslant 0{,}004$, respectiv pentru oricare valoare $\beta \geqslant 1{,}0040$, factorul k_{API}, corespunzător formulei (11) menționate în norma nord-americană *API RP* 530 [10] și reluate ca atare în lucrarea [3], duce la subevaluări notabile ale eforturilor unitare $\sigma_{t\,\max}$ și, deci, la erori de calcul crescătoare cu creșterea simplexului dimensional $\lambda = 2s/D_e$; de aceea, se recomandă ca utilizarea formulelor (10)—(12) să fie făcută numai în cazurile unor determinări orientative și/sau informative, fără a se neglija că:

$$\frac{\sigma_{t\,\max}^{PS}}{\sigma_{t\,\max}^{API}} = \frac{2-\lambda}{1{,}98\,(1-\lambda)}; \quad \frac{\sigma_{t\,\max}^{PG}}{\sigma_{t\,\max}^{API}} = \frac{2 - 2\lambda + \lambda^2}{0{,}99\,(2 - 3\lambda + \lambda^2)};$$

$$\frac{\sigma_{t\,\max}^{(10)}}{\sigma_{t\,\max}^{API}} = 1{,}0084.$$

3. Cazul 2. Grosimea peretelui este variabilă în timp ($s < s_1$, $s_a \neq 0$)

După cum se cunoaște [8—14, 17], dependența (în coordonate logaritmice a) rezistenței tehnice de durată σ_d^t de durata de distrugere τ_r este de tipul celei generalizat prezentate în figura 2. În cazul particular al oțelurilor slab aliate cu circa 2,25% Cr și 1% Mo, folosite în mod curent pentru tubulatura serpentinelor de reacție ale cuptoarelor tehnolo-

Tabelul 1

CORELAREA SIMPLEXURILOR DIMENSIONALE CU FACTORII DE CARACTERIZARE

$\lambda = \frac{2s}{D_e}$	$\beta = \frac{D_e}{D_i}$	k_{PS}	k_{API}	k_{PG}	$\lambda = \frac{2s}{D_m}$	$\beta = \frac{D_e}{D_i}$	k_{PS}	k_{API}	k_{PG}
0,004	1,0040	249,50	249,00	249,50	0,055	1,0582	17,68	17,18	17,70
0,005	1,0050	199,50	199,00	199,50	0,060	1,0638	16,17	15,67	16,18
0,006	1,0060	166,17	165,67	166,17	0,065	1,0695	14,88	14,38	14,90
0,007	1,0070	142,36	141,86	142,36	0,070	1,0753	13,79	13,29	13,80
0,008	1,0081	124,50	124,00	124,50	0,075	1,0811	12,83	12,33	12,85
0,009	1,0091	110,61	110,11	110,61	0,080	1,0870	12,00	11,50	12,02
0,010	1,0101	99,50	99,00	99,50	0,090	1,0989	10,61	10,11	10,63
0,011	1,0111	90,41	89,91	90,41	0,100	1,1111	9,50	9,00	9,53
0,012	1,0121	82,83	82,33	82,83	0,110	1,1236	8,59	8,09	8,62
0,013	1,0132	76,42	75,92	76,42	0,120	1,1364	7,83	7,33	7,87
0,014	1,0142	70,93	70,43	70,93	0,130	1,1494	7,19	6,69	7,23
0,015	1,0152	66,17	65,67	66,17	0,140	1,1628	6,64	6,14	6,68
0,016	1,0163	62,00	61,50	62,00	0,150	1,1765	6,17	5,67	6,21
0,018	1,0183	55,06	54,56	55,06	0,160	1,1905	5,75	5,25	5,79
0,020	1,0204	49,50	49,00	49,51	0,180	1,2195	5,06	4,56	5,11
0,025	1,0256	39,50	39,00	39,51	0,190	1,2346	4,76	4,26	4,82
0,030	1,0309	32,83	32,33	32,84	0,200	1,2500	4,50	4,00	4,56
0,035	1,0363	28,07	27,57	28,08	0,250	1,3333	3,50	3,00	3,57
0,040	1,0417	24,50	24,00	24,51	0,300	1,4286	2,83	2,33	2,92
0,045	1,0471	21,72	21,22	21,73	0,350	1,5385	2,36	1,86	2,46
0,050	1,0526	19,50	19,00	19,51	0,400	1,6667	2,00	1,50	2,13

gice de cracare şi reformare catalitică [6—8, 10, 11, 14, 19], dependenţa respectivă este cea redată în figura 3. Analitic, dependenţele ilustrate grafic în figurile 2 şi 3 se redau prin următoarea ecuaţie clasică [9, 10, 18]:

$$\tau_r \left(\sigma_d^t\right)^N = C, \tag{13}$$

în care (fig. 3 şi 4):

$$N = \frac{\lg \tau_{r1} - \lg \tau_{r2}}{\lg \sigma_{d2}^t - \lg \sigma_{d1}^t} = \frac{x}{y}, \tag{14}$$

valorile exponentului N, calculate cu această din urmă formulă, fiind indicate pe curbele corespunzătoare din figura 3.

Dacă grosimea peretelui tubulaturii variază în timp, atunci, evident, şi mărimea $\sigma_{max} < \sigma_d^t$ variază cu timpul. Presupunînd că variaţia grosimii peretelui evoluează în trepte şi admiţînd un număr suficient de mare de intervale $\Delta\tau_1$, $\Delta\tau_2$, $\Delta\tau_3$, $\Delta\tau_4$, ... etc. corespunzător de mici şi egale, pentru care:

$$\tau_{r1} = C/\left(\sigma_{d1}^t\right)^N, \quad \tau_{r2} = C/\left(\sigma_{d2}^t\right)^N, \quad \tau_{r3} = C/\left(\sigma_{d3}^t\right)^N, \quad \tau_{r4} = C/\left(\sigma_{d4}^t\right)^N, \ldots \text{ etc. se poate scrie:}$$

$$1 = \frac{\Delta\tau_1}{\tau_{r1}} + \frac{\Delta\tau_2}{\tau_{r2}} + \frac{\Delta\tau_3}{\tau_{r3}} + \frac{\Delta\tau_4}{\tau_{r4}} + \ldots = \frac{\Delta\tau_1}{\frac{C}{\left(\sigma_{d1}^t\right)^N}} + \frac{\Delta\tau_2}{\frac{C}{\left(\sigma_{d2}^t\right)^N}} + \frac{\Delta\tau_3}{\frac{C}{\left(\sigma_{d3}^t\right)^N}} + \frac{\Delta\tau_4}{\frac{C}{\left(\sigma_{d4}^t\right)^N}} + \ldots, \tag{15}$$

respectiv:

$$C = \Delta\tau_1 \left(\sigma_{d1}^t\right)^N + \Delta\tau_2 \left(\sigma_{d2}^t\right)^N + \Delta\tau_3 \left(\sigma_{d3}^t\right)^N + \Delta\tau_4 \left(\sigma_{d4}^t\right)^N + \ldots,$$

rezultînd (întrucît intervalele $\Delta\tau$ sînt mici şi egale):

$$C = \left(\sigma_{d1}^t\right)^N d\tau_1 + \left(\sigma_{d2}^t\right)^N d\tau_2 + \left(\sigma_{d3}^t\right)^N d\tau_3 + \left(\sigma_{d4}^t\right)^N d\tau_4 + \ldots \tag{16}$$

Avînd în vedere că $\sigma_d^t = \sigma_d^t(\tau_r)$, se integrează şi se obţine:

$$C = \int_0^{\tau_r} \left(\sigma_d^t\right)^N d\tau. \tag{17}$$

Întrucît grosimea instantanee a peretelui tubulaturii este s, iar viteza de distrugere a adaosului de grosime este w_a, pierderea de grosime a peretelui ds în intervalul de timp $d\tau$ va fi (semnul minus semnifică diminuarea grosimii):

$$ds = -w_a\, d\tau, \tag{18}$$

rezultînd:

$$d\tau = -\frac{ds}{w_a}. \tag{19}$$

Avînd în vedere că:

$$ds = \frac{D_e}{2} d\lambda \tag{20}$$

şi admiţînd la limită $\sigma_d^t = \sigma_{t\,max}$, după considerarea expresiei (7) şi schimbarea limitelor de integrare, se obţine:

$$C = -\int_{s_1}^{s} \sigma_{t\,max}^N \frac{ds}{w_a} = -\int_{\lambda_1}^{\lambda} \left(\frac{0{,}84}{1-\lambda}\sigma_{max}\right)^N \left(\frac{D_e}{2w_a} d\lambda\right) = -\frac{0{,}84^N D_e}{2\, w_a} \int_{\lambda_1}^{\lambda} \sigma_{max}^N \frac{d\lambda}{(1-\lambda)^N}, \tag{21}$$

rezultînd:

— în cazul elementelor tubulare *cu perete subţire*, pentru care $\sigma_{t\,max} = \sigma_{t\,max}^{PS}$ (formula 8):

$$C = -\int_{\lambda_1}^{\lambda} \left[\frac{2-\lambda}{2{,}38\,\lambda\,(1-\lambda)} p\right]^N \left(\frac{D_e}{2w_a} d\lambda\right) = -\frac{p^N D_e}{2.2{,}38^N w_a} \int_{\lambda_1}^{\lambda} \left[\frac{2-\lambda}{\lambda(1-\lambda)}\right]^N d\lambda; \tag{22}$$

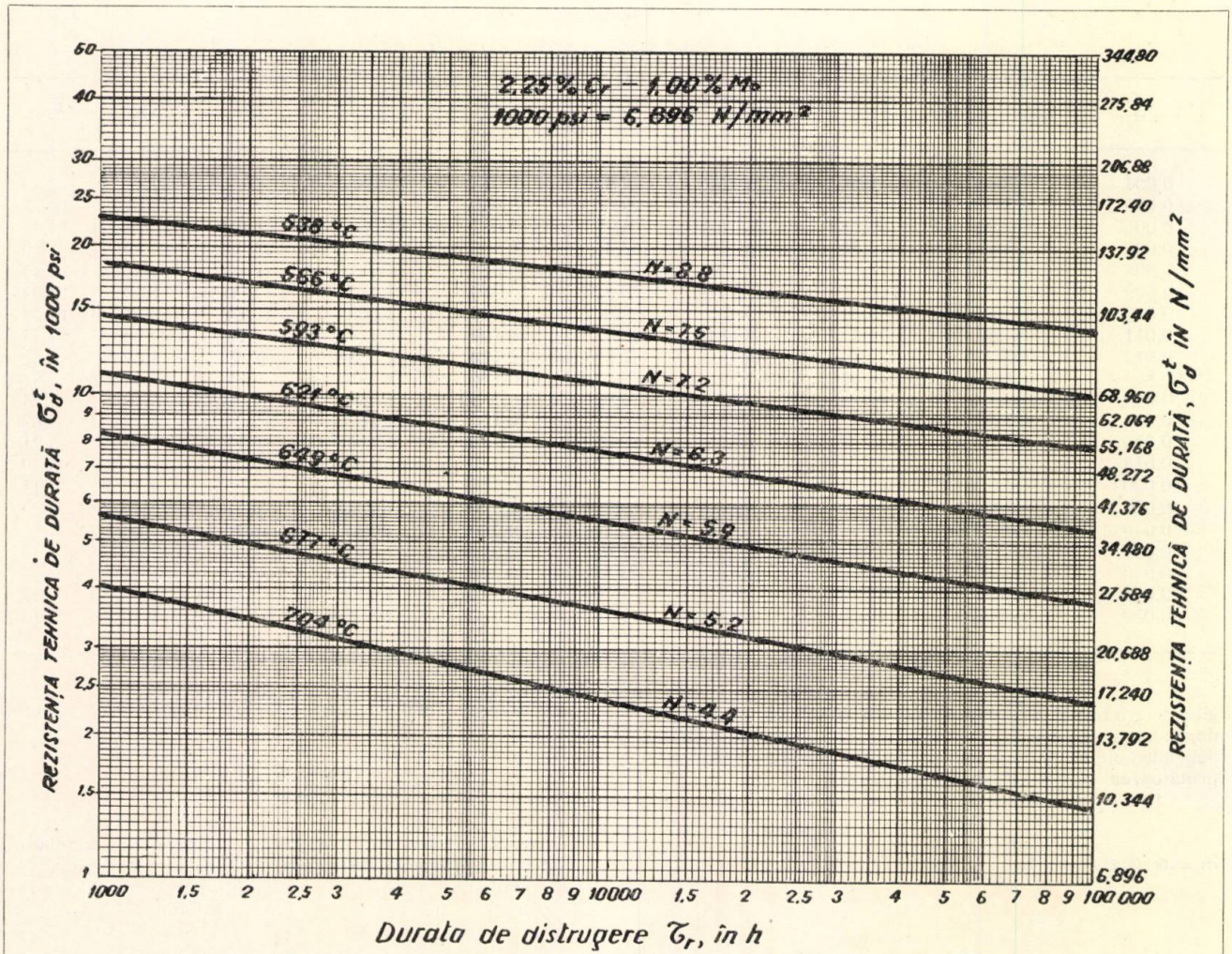


Fig. 3. Rezistența tehnică de durată a oțelurilor slab aliate cu circa 2,25% Cr și 1,00% Mo, folosite în mod curent pentru tubulatura serpentinelor de reacție ale cuptoarelor tehnologice de cracare și reformare catalitică.

– în cazul elementelor tubulare *cu perete gros*, pentru care $\sigma_{t\,\max} = \sigma_{t\,\max}^{PG}$ (formula 9):

$$C = -\int_{\lambda_1}^{\lambda} \left[\frac{2 - 2\lambda + \lambda^2}{1{,}19\lambda\,(2 - 3\lambda + \lambda^2)}\,p\right]^N \left(\frac{D_e}{2w_a}\,d\lambda\right) =$$

$$= -\frac{p^N D_e}{2.1{,}19^N\, w_a}\int_{\lambda_1}^{\lambda}\left[\frac{2 - 2\lambda + \lambda^2}{\lambda\,(2 - 3\lambda + \lambda^2)}\right]^N d\lambda; \qquad (23)$$

– în cazul formulei *particulare* (10):

$$C = -\int_{s_1}^{s}\left(\frac{p\,D_e}{2{,}38\,s}\right)^N \frac{ds}{w_a} =$$

$$= -\int_{\lambda}^{\lambda}\left(\frac{p}{1{,}19\,\lambda}\right)^N\left(\frac{D_e}{2w_a}\,d\lambda\right) = -\frac{1}{w_a}\left(\frac{p\,D_e}{2{,}38}\right)^N\int_{s_1}^{s}\frac{ds}{s^N} =$$

$$= -\frac{D_e}{2w_a}\left(\frac{p}{1{,}19}\right)^N\int_{\lambda_1}^{\lambda}\frac{d\lambda}{\lambda^N}. \qquad (24)$$

Integrînd în acest din urmă caz, se obține:

$$C = \frac{D_e}{2\,(N-1)\,w_a}\left(\frac{p}{1{,}19}\right)^N\left(\frac{1}{\lambda^{N-1}} - \frac{1}{\lambda_1^{N-1}}\right) =$$

$$= \left(\frac{p\,D_e}{2{,}38}\right)^N \frac{1}{(N-1)\,w_a}\left(\frac{1}{s^{N-1}} - \frac{1}{s_1^{N-1}}\right). \qquad (25)$$

Particularizare. Avînd în vedere ecuațiile (10) și (13), dacă – pentru anul de serviciu – se consideră că 1 an = = 8 000 h, atunci pentru w_a în mm/an și $\tau_s = \tau_r = 100\,000$ h se obține:

$$C = 100\,000\,\left(\sigma_d^t\right)^N =$$

$$= \left(\frac{p\,D_e}{2{,}38}\right)^N \frac{8\,000}{(N-1)\,w_a}\left(\frac{1}{s^{N-1}} - \frac{1}{s_1^{N-1}}\right), \qquad (26)$$

de unde rezultă:

$$12{,}5\,w_a\,(N-1)\left(\sigma_d^t\right)^N = \left(\frac{p}{1{,}19\,\lambda_1}\right)^N\left[\frac{s_1^N}{s^{N-1}} - s_1\right] =$$

$$= \sigma_{t\,\max}^N\, s_1\left[\frac{s_1^{N-1}}{s^{N-1}} - 1\right], \qquad (27)$$

respectiv (întrucît $\sigma_d^t = \sigma_{r/100\,000}^t$):

$$\frac{12{,}5 w_a\,(N-1)}{s_1}\left(\frac{\sigma_{r/100\,000}^t}{\sigma_{t\,\max}}\right)^N = \left(\frac{s_1}{s}\right)^{N-1} - 1, \qquad (28)$$

în care:

$$\sigma_{t\,\max} = \frac{p}{1{,}19\,\lambda_1} = \frac{p\,D_e}{2{,}38\,s_1}. \qquad (28a)$$

Aşadar:

$$\frac{s_1}{s} = \left[\frac{12{,}5\, w_a\,(N-1)}{s_1} \left(\frac{\sigma^t_{r/100\,000}}{\sigma_{t\,\max}} \right)^N + 1 \right]^{\frac{1}{N-1}}, \qquad (29)$$

această din urmă ecuaţie putînd fi utilizată pentru:

a) determinarea raportului $s_1/s = (s + s_a)/s = 1 + s_a/s$ pentru un element tubular dat;

b) determinarea duratei de serviciu τ_s disponibile cu expresia cunoscută (clasică):

$$\tau_s = \frac{s_1 - s}{w_a} = \frac{s_a}{w_a}. \qquad (30)$$

În cazul cu totul particular cînd $\sigma^t_d = \sigma_{t\,\max}$, se obţine:

$$\frac{s_1}{s} = \left[\frac{12{,}5\, w_a\,(N-1)}{s_1} + 1 \right]^{\frac{1}{N-1}}, \qquad (31)$$

unde w_a se exprimă în mm/an.

Exemplul 1

Pentru tubulatura rectilinie a serpentinei de reacţie a unui cuptor tehnologic *RC*, executate din oţel Cr/Mo de tip 2,25/1,00 (fig. 3), se cunosc următoarele date: $D_e \times s_1 = 168{,}3 \times 11{,}0$ mm; $p = 40$ bar $= 40 \cdot 10^5 \mathrm{N/m^2} = 4\mathrm{N/mm^2}$; $w_a = 0{,}12$ mm/an; $\sigma^t_d = \sigma^{593}_{r/100\,000} = 53{,}44$ $\mathrm{N/mm^2}$; $N = 7{,}2$. Se cere să se determine raportul s_1/s şi, deci, adaosul de grosime s_a.

Rezolvare

În baza condiţiei de rezistenţă cunoscute [15, 18]:

$$\sigma_{t\,\max} \leqslant \sigma_{as} = \varphi\sigma_a = \varphi\, \frac{\sigma^t_d}{c_d} = \varphi\, \frac{\sigma^{593}_{r/100000}}{c_d}, \qquad (32)$$

dacă se admite [15, 16, 18] că $c_d/\varphi \geqslant 1{,}5$, atunci la limită rezultă:

$$\frac{\sigma^t_d}{\sigma_{t\,\max}} = \frac{\sigma^{593}_{r/100\,000}}{\sigma_{t\,\max}} = \frac{c_d}{\varphi} = 1{,}5, \qquad (33)$$

deci (formula 29):

$$\left(\frac{s_1}{s}\right)^{7{,}2-1} = \frac{12{,}5 \cdot 0{,}12 \cdot (7{,}2-1)}{11} \cdot (1{,}5)^{7{,}2} + 1 = 16{,}6656,$$

de unde se obţine:

$$\frac{s_1}{s} = 1{,}5742;$$

$$s = 6{,}9875 \text{ mm};$$

$$s_a = s_1 - s = 11{,}000 - 6{,}9875 = 4{,}0125 \text{ mm}.$$

Pentru $c_d/\varphi = 1{,}2$, rezultă:

$$\left(\frac{s_1}{s}\right)^{7{,}2-1} = \frac{12{,}5 \cdot 0{,}12 \cdot (7{,}2-1)}{11} \cdot (1{,}2)^{7\,2} + 1 = 4{,}1419,$$

de unde se obţine:

$$\frac{s_1}{s} = 1{,}2576;$$

$$s = 8{,}7467 \text{ mm};$$

$$s_a = 2{,}2533 \text{ mm}.$$

Exemplul 2

În condiţiile exemplului precedent, să se determine durata de serviciu disponibilă τ_s.

Rezolvare

În baza ecuaţiei (30), se obţine:

— pentru $c_d/\varphi = 1{,}5$:

$$\tau_s = \frac{s_a}{w_a} = \frac{4{,}0125}{0{,}12} = 33{,}44 \text{ ani};$$

— pentru $c_d/\varphi = 1{,}2$:

$$\tau_s = \frac{s_a}{w_a} = \frac{2{,}2533}{0{,}12} = 18{,}78 \text{ ani};$$

— pentru $c_d/\varphi = 1{,}0$:

$$\tau_s = \frac{s_a}{w_a} = \frac{1{,}0351}{0{,}12} = 8{,}6259 \text{ ani} = 69\,007 \text{ h} < 100\,000 \text{ h}.$$

★

Se revine la ecuaţia (25), care se aduce la forma:

$$C = \left(\frac{p\,D_e}{2{,}38\,s}\right)^N s\, \frac{1 - \frac{s^{N-1}}{s_1^{N-1}}}{w_a\,(N-1)} = \sigma^N_{t\,\max}\, \frac{1 - \left(\frac{s}{s_1}\right)^{N-1}}{(N-1)w_a}\, s. \qquad (34)$$

Considerînd la limită că $\sigma_{t\,\max} = \sigma^t_d$, în baza ecuaţiilor (13) şi (34) se obţine:

$$\sigma^N_{t\,\max}\, \tau_r = \sigma^N_{t\,\max}\, \frac{1 - \left(\frac{s}{s_1}\right)^{N-1}}{(N-1)\,w_a}\, s, \qquad (35)$$

de unde rezultă:

$$w_a = \frac{1 - \left(\frac{s}{s_1}\right)^{N-1}}{\frac{\tau_r}{s}\,(N-1)}. \qquad (36)$$

Dacă se are în vedere expresia de calcul (30), atunci:

$$w_a = \frac{s_1 - s}{\tau_s} = \frac{s_a}{\tau_s}, \qquad (37)$$

din (36) şi (37) rezultînd:

$$\frac{\tau_s}{\tau_r} = \frac{(N-1)\left(1 - \frac{s}{s_1}\right)}{\frac{s}{s_1}\left[1 - \left(\frac{s}{s_1}\right)^{N-1}\right]}. \qquad (38)$$

Reamintind ecuaţia fundamentală (13) şi observînd că:

$$C = \tau_s \left(\sigma^t_s\right)^N, \qquad (39)$$

respectiv $\left(\text{pentru } \sigma^t_d = \sigma_{t\,\max} = \frac{p\,D_e}{2{,}38\,s}\right)$:

$$C = \tau_r\, \sigma^N_{t\,\max}, \qquad (40)$$

se obţine

$$\sigma^t_s = \left(\frac{\tau_r}{\tau_s}\right)^{-N} \left(\frac{p\,D_e}{2{,}38\,s}\right), \qquad (41)$$

de unde rezultă:

$$p\,D_e = 2{,}38 s \sigma_s^t \left(\frac{\tau_r}{\tau_s}\right)^N . \qquad (42)$$

Dacă această din urmă ecuație se împarte prin w_a evaluat cu formula (37), atunci se obține:

$$\frac{p\,D_e}{w_a} = 2{,}38\,\tau_s \sigma_s^t \left(\frac{\tau_r}{\tau_s}\right)^N \frac{\frac{s}{s_1}}{1-\frac{s}{s_1}}, \qquad (43)$$

în care τ_s și τ_r se introduc în ani, iar w_a, în mm/an.

Particularizări. Pentru $\tau_s = 10\,000$ h $= \frac{10\,000}{8\,000} = 1{,}25$ ani, rezultă:

$$\frac{p\,D_e}{w_a} = 2{,}975\,\sigma_s^t \left(\frac{\tau_r}{1{,}25}\right)^N \frac{\frac{s}{s_1}}{1-\frac{s}{s_1}}, \qquad (44a)$$

pentru $\tau_s = 30\,000$ h $= \frac{30\,000}{8\,000} = 3{,}75$ ani, se obține:

$$\frac{p\,D_e}{w_a} = 8{,}925\,\sigma_s^t \left(\frac{\tau_r}{3{,}75}\right)^N \frac{\frac{s}{s_1}}{1-\frac{s}{s_1}}, \qquad (44b)$$

pentru $\tau_s = 50\,000\,h = \frac{50\,000}{8\,000} = 6{,}25$ ani, se obține:

$$\frac{p\,D_e}{w_a} = 14{,}875\,\sigma_s^t \left(\frac{\tau_r}{6{,}25}\right)^N \frac{\frac{s}{s_1}}{1-\frac{s}{s_1}}, \qquad (44c)$$

iar pentru $\tau_s = \tau_r = 100\,000$ h $= 12{,}5$ ani, rezultă:

$$\frac{p\,D_e}{w_a} = 29{,}75\,\sigma_{r/100\,000}^t \frac{\frac{s}{s_1}}{1-\frac{s}{s_1}}. \qquad (44d)$$

★

Din expresia (37) rezultă:

$$s_1 = \frac{w_a \tau_s}{1-\frac{s}{s_1}}, \qquad (45)$$

pentru cazul particular cînd $w_a = 0$ rezultînd, cum era și normal, $s_1 = s$.

Particularizare (reluare)

Substituind (37) — pentru $\tau_s = \tau_r$ — în (29), se obține:

$$\left(\frac{s_1}{s}\right)^{N-1} = \frac{12{,}5\left(\frac{s_1 - s}{\tau_r}\right)(N-1)}{s_1}\left(\frac{\sigma_{r/100\,000}^t}{\sigma_{t\,\max}}\right)^N + 1, \qquad (46)$$

respectiv:

$$12{,}5\left(\frac{\sigma_{r/100\,000}^t}{\sigma_{t\,\max}}\right)^N = \frac{\left[\left(\frac{s_1}{s}\right)^{N-1} - 1\right] s_1 \tau_r}{(s_1 - s)(N-1)}, \qquad (47)$$

observîndu-se imediat că, pentru $s_1 = s$, adică pentru $w_a = 0$, în această din urmă ecuație există o nedeterminare de tipul 0/0. Aplicînd regula lui l'Hôpital și ridicînd nedeterminarea respectivă, se obține:

$$12{,}5\left(\frac{\sigma_{r/100\,000}^t}{\sigma_{t\,\max}}\right)^N = \frac{N\tau_r\left(\frac{s_1}{s}\right)^{N-1} - \tau_r}{N-1} =$$

$$= \frac{(N-1)\tau_r\left(\frac{s_1}{s}\right)^{N-1} + \tau_r\left(\frac{s_1}{s}\right)^{N-1} - \tau_r}{N-1} \qquad (48)$$

pentru $s_1 = s$, ceea ce înseamnă $w_a = 0$, rezultînd:

$$12{,}5\left(\frac{\sigma_{r/100\,000}^t}{\sigma_{t\,\max}}\right)^N = \tau_r, \qquad (49)$$

respectiv, pentru cazul cu totul particular cînd $\sigma_d^t = \sigma_{r/100\,000}^t = \sigma_{t\,\max}$:

$$\tau_r = 12{,}5 \text{ ani} = 100\,000 \text{ h},$$

acest din urmă rezultat fiind, de altfel, cel așteptat.

În cazul cînd se consideră că $\tau_s = \tau_r = 200\,000$ h, pentru care $\sigma_d^t = \sigma_{r/200\,000}^t$, atunci ecuația (29) capătă forma:

$$\left(\frac{s_1}{s}\right)^{N-1} = \frac{25\,w_a(N-1)}{s_1}\left(\frac{\sigma_{r/200\,000}^t}{\sigma_{t\,\max}}\right)^N + 1, \qquad (50)$$

iar ecuația (48) devine:

$$25\left(\frac{\sigma_{r/200\,000}^t}{\sigma_{t\,\max}}\right)^N =$$

$$= \frac{(N-1)\tau_r\left(\frac{s_1}{s}\right)^{N-1} + \tau_r\left(\frac{s_1}{s}\right)^{N-1} - \tau_r}{N-1}, \qquad (51)$$

pentru $s_1 = s$ rezultînd:

$$\tau_r = 25\left(\frac{\sigma_{r/200\,000}^t}{\sigma_{t\,\max}}\right)^N, \qquad (52)$$

respectiv, pentru cazul cu totul particular cînd $\sigma_d^t = \sigma_{r/200\,000}^t = \sigma_{t\,\max}$:

$$\tau_r = 25 \text{ ani} = 200\,000 \text{ h},$$

acest din urmă rezultat fiind, de asemenea, cel așteptat.

★

Luîndu-se ca bază formula foarte simplă și, în același timp, simplistă (11), în lucrările (3, 10, 19) s-a obținut următoarea dependență:

$$\frac{p\,D_e}{w_c} = 2{,}4\,\tau_s \sigma_s^t \left(\frac{\tau_s}{\tau_r}\right)^{\frac{1}{N}} \frac{\alpha}{1-\alpha}, \qquad (53)$$

în care:

$$\alpha = \frac{s}{s_1}, \qquad (54)$$

practic, identică cu dependența (43), obținută mai înainte, atunci cînd $w_c = w_a$.

Pentru a facilita utilizarea practică a dependenței (43), se recomandă construirea de monograme de tipul celei prezentate — într-o formă generală, exemplificativă — în figura 5, aceste nomograme permițînd determinarea rapidă, în funcție de mărimea $A = p\,D_e/w_a$, a simplexului dimen-

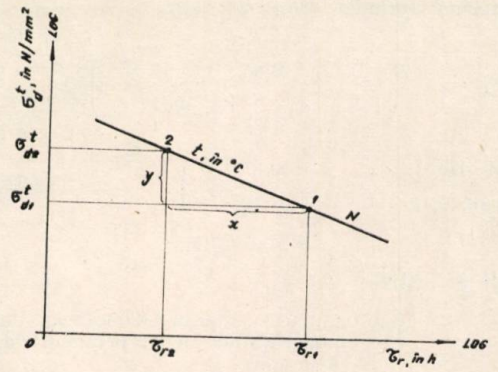


Fig. 4. Schema de calcul pentru determinarea contrapantei N.

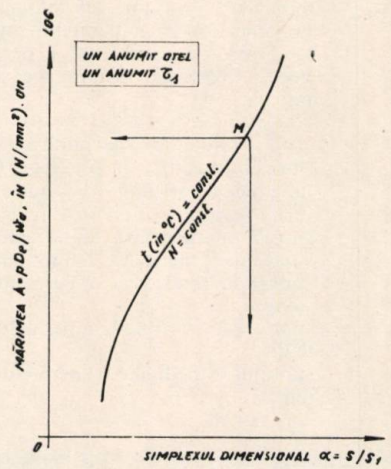


Fig. 5. Forma generală a dependenței $\alpha = \alpha(A)$.

sional $\alpha = s/s_1$ pentru diferite valori reprezentative τ_s și t. Pentru construirea nomogramelor respective, este util să se procedeze în modul următor:

— se adoptă șirul mărimilor $\alpha = s/s_1 = 0{,}1-0{,}9$;

— se precizează mărimea factorului (exponentului) N, pentru aceasta utilizîndu-se formula (14) și nomogramele, corespunzătoare materialului dat, de tipul celor prezentate în figurile 2—4;

— se stabilește (alege) valoarea reprezentativă τ_s (de exemplu, $\tau_s = 50\,000$ h, 60 000 h, 70 000 h etc.) și valoarea corespunzătoare σ_s^t (fig. 3);

— pentru șirul adoptat al mărimilor $= s/s_1 = 0{,}1-0{,}9$, folosindu-se formula (38), se determină — prin calcul — șirul mărimilor τ_s/τ_r;

— pentru același șir al mărimilor $\alpha = s/s_1 = 0{,}1-0{,}9$, utilizîndu-se formula (43), se calculează șirul corespunzător al mărimilor $A = p\,D_e/w_a$;

— pentru valorile care interesează t și, respectiv, N, se trasează familia curbelor de corelare a mărimilor $A = pD_e/w_a$ și $\alpha = s/s_1$, așa cum se exemplifică în figurile 6—8 pentru tubulatura rectilinie a serpentinelor de reacție executate din oțelurile Cr/Mo de tip 2,25/1,00 ale cuptoarelor tehnologice petrochimice.

În final, în cazul 2, grosimea de perete s_1 a tubulaturii rectilinii a serpentinelor de reacție ale cuptoarelor tehnologice petrochimice se va putea evalua cu formula (45) îndeplinindu-se următoarea condiție (menționată și în [3]):

$$s_1 = \frac{w_a\,\tau_s}{1-\alpha} \geqslant s_{1\,\min} = s_a + 3 \text{ mm}. \qquad (55)$$

Exemplul 3. În condițiile exemplului 1, să se determine grosimea de perete s_1 pentru cazul 2 ($s < s_1$, $s_a \neq 0$) considerînd $\tau_s = 60\,000$ h.

Rezolvare

Pentru:

$$\frac{p\,D_e}{2\,000\,w_a} = \frac{4\cdot\left(\frac{1\,000}{6{,}896}\right)\cdot 168{,}3}{2000\cdot 0{,}12} = 406{,}76 \text{ psi.an},$$

de asemenea pentru $\tau_s = 60\,000$ h și $t = 593$°C, din nomograma prezentată în figura 7 se obține:

$$\alpha = \frac{s}{s_1} = 0{,}848,$$

deci (formula 45):

$$s_1 = \frac{w_a\,\tau_s}{1-\alpha} = \frac{0{,}12\cdot\frac{60\,000}{8\,000}}{1-0{,}848} = 5{,}921 \text{ mm};$$

$$s = \alpha\,s_1 = 0{,}848\cdot 5{,}921 = 5{,}021 \text{ mm}.$$

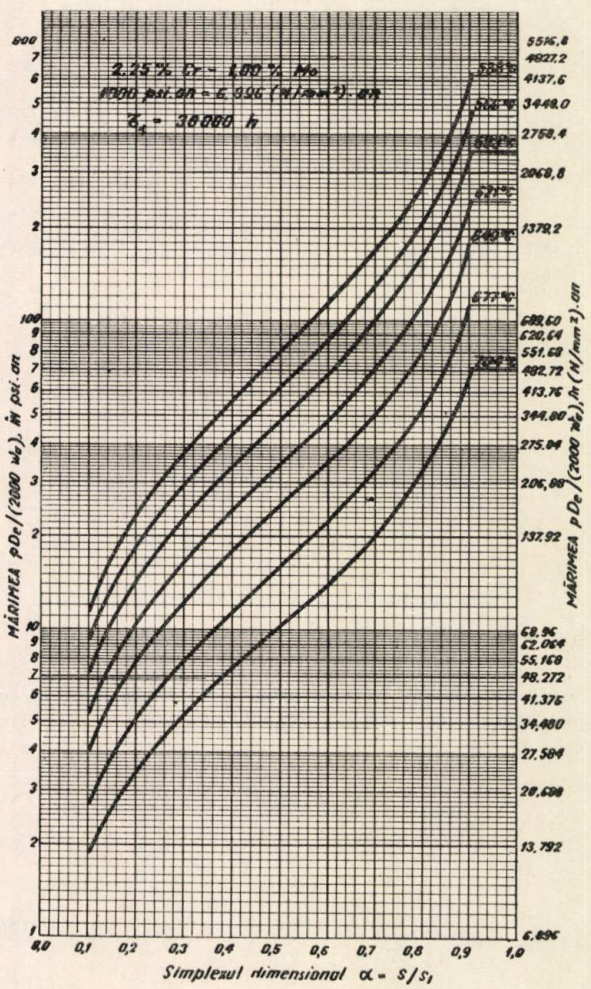


Fig. 6. Nomograma pentru determinarea simplexului α, în funcție de mărimea caracteristică A, în cazul $\tau_s = 30\,000$ h, corespunzătoare tubulaturii rectilinii a serpentinelor de reacție executate din oțelurile Cr/Mo de tip 2,25/1,00.

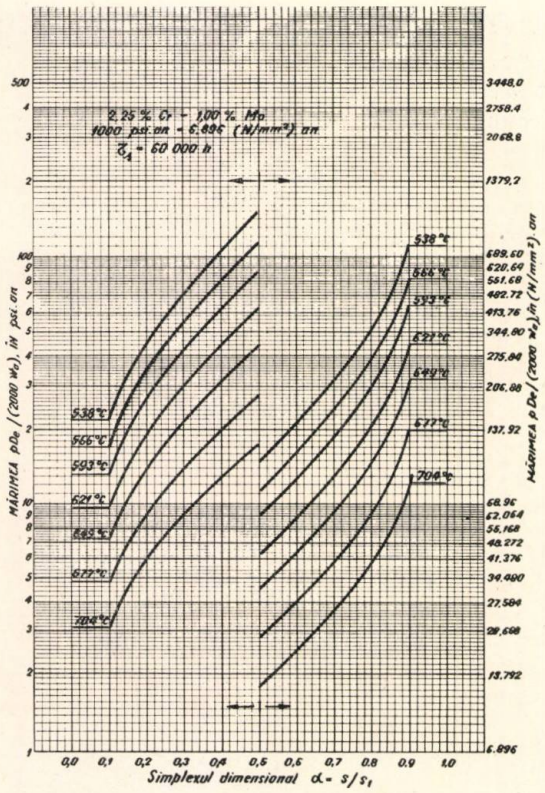


Fig. 7. Nomograma pentru determinarea simplexului α, în funcţie de mărimea caracteristică A, în cazul $\tau_s = 60\,000$ h, corespunzătoare tubulaturii rectilinii a serpentinelor de reacţie executate din oţelurile Cr/Mo de tip 2,25/1,00.

Se determină valoarea minim admisibilă a grosimii de perete $s_{1\,\min}$ (formula 55):

$$s_{1\,\min} = s_a + 3 \text{ mm} = w_a \tau_s + 3 \text{ mm} = 0{,}12 \cdot \frac{60\,000}{8\,000} +$$

$$+ 3 = 0{,}9 + 3 = 3{,}9 \text{ mm}.$$

Aşadar, condiţia (55) este îndeplinită, rezultînd:

$$s_1 = 5{,}921 \text{ mm} > s_{1\min} = 3{,}9 \text{ mm},$$

urmînd să fie adoptată o grosime de perete standardizată $s_{1\,STAS} \geqslant s_1 = 5{,}921$ mm.

★

Din expresia (43) rezultă următoarea formulă de calcul pentru *durata de serviciu disponibilă*:

$$\tau_s = \left(\frac{2{,}38\, w_a}{p D_e} \frac{\alpha \sigma_s^t \tau_r^N}{1-\alpha} \right)^{\frac{1}{N-1}} =$$

$$= \left(\frac{p D_e}{2{,}38\, w_a} \frac{1-\alpha}{\alpha \sigma_s^t \tau_r^N} \right)^{\frac{1}{1-N}}, \qquad (56)$$

în care τ_s şi τ_r se exprimă în ani.

Exemplul 4. În condiţiile exemplului de calcul 1, să se determine durata de serviciu disponibilă considerînd $\alpha = 0{,}85$, $\sigma_s^t = 35$ N/mm² şi $\tau_r = 100\,000$ h = 12,5 ani.

Rezolvare

Aplicînd formula (56), se obţine:

$$\tau_s = \left(\frac{2{,}38 \cdot 0{,}12}{4 \cdot 168{,}3} \cdot \frac{0{,}85 \cdot 35 \cdot 12{,}5^{7{,}2}}{1 - 0{,}85} \right)^{\frac{1}{7{,}2-1}} =$$

$$= \left(\frac{4 \cdot 168{,}3}{2{,}38 \cdot 0{,}12} \cdot \frac{1 - 0{,}85}{0{,}85 \cdot 35 \cdot 12{,}5^{7{,}2}} \right)^{\frac{1}{1-7{,}2}} = 12{,}602 \text{ ani} =$$

$$= 100\,817 \text{ h}.$$

Notaţiile utilizate

D_{it} este diametrul interior tehnologic, mm;
D_i — diametrul interior al peretelui de rezistenţă, mm;
D_m — diametrul mediu al peretelui de rezistenţă, mm;
D_e — diametrul exterior al peretelui de rezistenţă, mm;
D_{et} — diametrul exterior tehnologic, mm;
s_1 — grosimea totală a peretelui, mm;
s — grosimea de rezistenţă a peretelui, respectiv grosimea instantanee a acestuia, mm;
s_a — adaosul de grosime pentru coroziune, eroziune, oxidare, carburare etc., la exterior (s_{a_2}) sau/şi la interior (s_{a_1}), mm;
L_1 — lungimea porţiunii rectilinii a tubulaturii, respectiv lungimea ţevii, mm;
SIT — suprafaţa interioară tehnologică;
SET — suprafaţa exterioară tehnologică;
$SI(R)$ — suprafaţa interioară a peretelui de rezistenţă;
$SE(R)$ — suprafaţa exterioară a peretelui de rezistenţă;
SM — suprafaţa mediană a peretelui de rezistenţă;

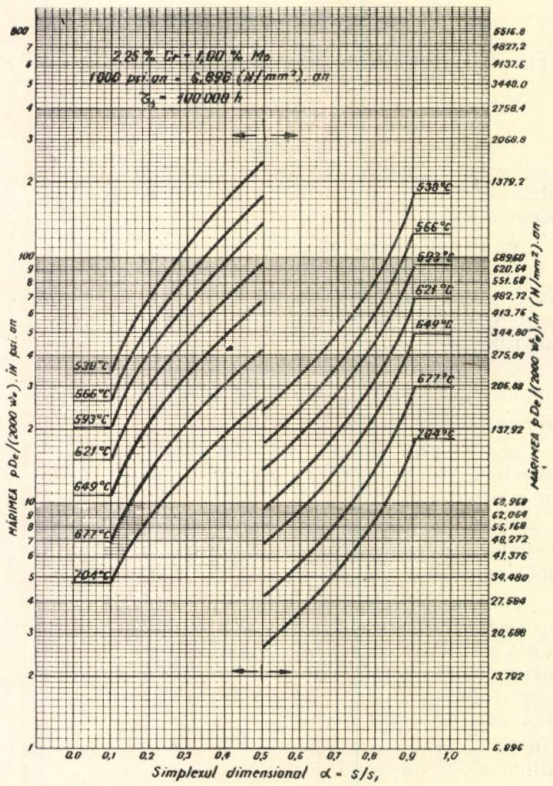


Fig. 8. Nomograma pentru determinarea simplexului α, în funcţie de mărimea caracteristică A, în cazul $\tau_s = 100\,000$ h, corespunzătoare tubulaturii rectilinii a serpentinelor de reacţie executate din oţelurile Cr/Mo de tip 2,25/1,00.

$\lambda = \frac{2s}{D_e}$, $\lambda_1 = \frac{2s_1}{D_e}$ — simplexuri dimensionale;

$\beta = D_e/D_i = \frac{1}{1-\lambda}$ — simplex dimensional;

$k_{PS} = \frac{2-\lambda}{2}$ — factorul de caracterizare a elementului tubular rectiliniu cu perete subțire, pentru care σ_t = const.;

$k_{PG} = \frac{2-2\lambda+\lambda^2}{2\lambda-\lambda^2}$ — factorul de caracterizare a elementului tubular rectiliniu cu perete gros, pentru care $\sigma_t = \sigma_t(s) \neq$ const.;

$k_{API} = \frac{1-\lambda}{\lambda}$ — factorul de caracterizare a elementelor tubulare rectilinii cu perete subțire, conform normei nord-americane *API RP* 530;

p, p_{max} — presiunea maximă de calcul, N/mm², bar etc.;

σ_t — efortul unitar inelar (circumferențial) din peretele elementului tubular rectiliniu cu perete subțire, N/mm²;

$\sigma_{t\,API}$ — efortul unitar inelar (circumferențial) din peretele elementului tubular rectiliniu cu perete subțire, evaluat conform normei nord-americane *API RP* 530, N/mm²;

σ_{ti} — efortul unitar inelar (circumferențial) din peretele elementului tubular cu perete gros, N/mm²;

σ_1 — efortul unitar normal principal maxim, N/mm²;

σ_{max} — efortul unitar normal maxim corespunzător solicitării la presiune interioară a elementelor tubulare, N/mm²;

σ_a — rezistența admisibilă a materialului de bază, N/mm², evaluată conform [7, 8]; în condiții de fluaj, $\sigma_a \leqslant \sigma_d^t/c_d$;

$\sigma_{as} \leqslant \varphi\sigma_a$ — rezistența admisibilă a sudurii (materialului de adaos), N/mm², evaluată conform [8];

$\varphi = \sigma_{as}/\sigma_a \leqslant 1{,}00$ — coeficientul de rezistență al sudurii, evaluat conform [8, 15, 16];

q — densitatea fluxului termic, W/m², kW/m² etc.;

$t = t_p$ sau T — temperatura de calcul al peretelui metalic, °C sau K;

t_{mt} sau T_{mt} — temperatura mediului tehnologic, °C sau K;

$\Delta t_{tot} = \Delta t_{sp} + \Delta t_c + \Delta t_m$ — diferența de temperatură totală °C sau K;

Δt_{sp} — diferența de temperatură corespunzătoare stratului pelicular, °C sau K;

Δt_c — diferența de temperatură corespunzătoare stratului de cocs depus în timp, °C sau K;

Δt_m — diferența de temperatură corespunzătoare peretelui metalic al tubulaturii, °C sau K;

λ_t — conductivitatea termică totală, W/(m.K), kW/(m.K) etc.;

ρ_t — rezistivitatea termică, $[\lambda_t]^{-1}$;

λ_{sp} — conductivitatea termică a stratului pelicular, W/(m.K), kW/(m.K) etc.;

λ_c — conductivitatea termică a stratului de cocs depus în timp, W/(m.K), kW/(m.K) etc.;

λ_m — conductivitatea termică a peretelui metalic al tubulaturii, W/(m.K), kW/(m.K) etc.;

Φ — fluxul termic, W, kW etc.;

$A_{et} = \pi D_{et} L$ — aria totală a suprafeței exterioare a tubulaturii serpentinei de reacție, m²;

L — lungimea totală a tubulaturii (țevi și coturi) serpentinei de reacție, m;

σ_{tmax} — efortul unitar inelar (circumferențial) maxim din peretele elementului tubular presurizat, în condiții de fluaj, la temperatura t, N/mm²;

C, a, b — factori constanți;

$m = 2$ — indicatorul sau factorul energetic, adoptat conform [10];

$n' = 6$ — indicatorul eforturilor unitare, adoptat conform [10];

$n = 2$ — indicatorul densității fluxului termic, adoptat conform [10];

$q' = \Phi/L$ — densitatea de lungime a fluxului termic, W/m;

τ — timpul, în general, ore, ani etc.;

τ_s — durata de serviciu, în ore, ani etc.; în general, în calculele practice se admite τ_s = 8 000 h/an;

τ_r — durata de distrugere (rupere) prin fluaj, ore, ani etc.;

$\sigma_d = R_d$, $\sigma_s = R_s$ — rezistența tehnică de durată, N/mm²;

$\sigma_{r/\tau_r,h}^{t,\,°C} = R_{r/\tau_r,h}^{t,\,°C}$ — simbolul standardizat al rezistenței tehnice de durată, N/mm²; de exemplu, pentru τ_r = 100 000 h și t = 570°C, simbolul respectiv se scrie astfel:

$$\sigma_{r/100\,000}^{570} = R_{r/100\,000}^{570};$$

$w_a = -ds/d\tau$ — viteza de distrugere (în timp) a adaosului de grosime s_a, mm/an, mm/h etc.;

$\sigma_{s/\tau_s,h}^{t,\,°C} = R_{s/\tau_s,h}^{t,\,°C}$ — rezistența tehnică de durată corespunzătoare unei durate de distrugere $\tau_r = \tau_s$, N/mm²; de exemplu, pentru τ_s = 80 000 h (= τ_r) și t = 570°C, simbolul respectiv se scrie astfel:

$$\sigma_{s/80\,000}^{570} = R_{s/80\,000}^{570};$$

w_c — viteza de distrugere (în timp) a adaosului de grosime pentru coroziune s_c, numită de asemenea viteză de coroziune, mm/an, mm/h etc.;

$c_d \leqslant \varphi \frac{\sigma_d^t}{\sigma_{max}} = \varphi \frac{\sigma_d^t}{\sigma_{as}} = \frac{\sigma_d^t}{\sigma_a}$ — coeficientul global de siguranță față de rezistența tehnică de durată;

ϑ — unghiul de pantă, respectiv unghiul de înclinare (în coordonate logaritmice) al dreptelor $\sigma_d^t = \sigma_d^t(\tau)$;

$N = (\mathrm{tg}\,\vartheta)^{-1}$ — contrapanta (în coordonate logaritmice, a) dreptelor $\sigma_d^t = \sigma_d^t(\tau)$.

Relațiile dimensionale și de calcul clasice

Relații dimensionale evidente (fig. 1):

$$D_{et} = D_{it} + 2s_1 = D_i + 2(s + s_{a2}) = D_m + 2(0{,}5s + s_{a2}) = D_e + 2s_{a2};$$

$$D_e = D_{et} - 2s_{a2} = D_{it} + 2(s + s_{a1}) = D_i + 2s = D_m + s;$$

$$D_i = D_{it} + 2s_{a1} = D_{et} - 2(s + s_{a2}) = D_e - 2s = D_m - s;$$

$$D_{it} = D_{et} - 2s_1 = D_e - 2(s + s_{a1}) = D_m - 2(0{,}5s + s_{a1}) = D_i - 2s_{a1};$$

$$D_m = D_{et} - 2(0{,}5s + s_{a2}) = D_e - s = D_i + s = D_{it} + 2(0{,}5s + s_{a1}) = 0{,}5(D_e + D_i) = 0{,}5[(D_{et} - 2s_{a2}) + (D_{it} + 2s_{a1})];$$

$$s_a = s_{a1} + s_{a2};$$
$$s_1 = s + s_a = s + (s_{a1} + s_{a2}).$$

Relații de calcul:

$$\sigma_t = \frac{pD_m}{2s} = \frac{p(D_e - s)}{2s} = \frac{p(D_i + s)}{2s} = \frac{p}{2}\,\frac{\beta+1}{\beta-1};$$

$$\sigma_{t\,API} = \frac{pD_i}{2s} = p\,\frac{1}{\beta-1};$$

$$\sigma_{ti} = p\,\frac{D_e^2 + D_i^2}{D_e^3 - D_i^2} = p\,\frac{\beta^2 + 1}{\beta^2 - 1};$$

$$\beta = \frac{D_e}{D_i} = \frac{D_e}{D_e - 2s} = \frac{1}{1 - \lambda}$$

$$\frac{D_m}{s} = \frac{\beta + 1}{\beta - 1} = \frac{2 - \lambda}{\lambda}$$

$$\sigma_t = \frac{2 - \lambda}{2\lambda}\,p = k_{PS}p;$$

$$\sigma_{t\,API} = \frac{1 - \lambda}{\lambda}\,p = k_{API}\,p;$$

$$\sigma_{ti} = \frac{2 - 2\lambda + \lambda^2}{2\lambda - \lambda^2}\,p = k_{PG}\,p.$$

Bibliografie

1. BAILEY, R. W. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers (London), **131**, nov.-dec., 1935.
2. HARRINGTON, R. R., NORTHUP, J. P., PHIS, H. W. Petroleum refiner, 22, nr. 11, 1943.
3. ABROSIMOV, B. Z. ş.a. Himiceskoe i neftianoe maşinostroenie, 5, 1974, p. 4—5.
4. * * * Design of piping systems (Rascet i proektirovanie sistem truboprovodov). New York (Moskva), John Willey (Gostoptehizdat), 1956 (1961).
5. TARASENKOV, P. M. Himiceskoe i neftianoe maşinostroenie, 12, 1969, p. 31—32.
6. * * * ASME Boiler and pressure vessel code. Section II. Material specifications. Part A — Ferrous. ASME, New York, 1974.
7. * * * ASME Boiler and pressure vessel code. Section VIII. Rules for construction of pressure vessels. Division 1. ASME, New York, 1974.
8. PAVEL, A. Materiale şi rezistenţe admisibile folosite în construcţia de utilaje pentru industria petrolieră prelucrătoare şi petrochimică. Bucureşti, Ed. didactică şi pedagogică, 1967.
9. CONSTANTINESCU, A. ş.a. Fluajul metalelor. Bucureşti, Ed. tehnică, 1970.
10. * * * API RP 530. API Recommended practice for calculation of heater — tube thickness in petroleum refineries. First Edition-October 1958, New York, 1958.
11. * * * ASTM-ASME Special Technical Publication No. 151: Report on the elevated — temperature properties of chromium — molybdenum steels. ASTM, Philadelphia, 1953.
12. * * * ASTM-ASME Special Technical Publication No. 124: Report on the elevated temperature properties of stainless steel. ASTM, Philadelphia, 1952.
13. * * * ASTM-ASME Special Technical Publication No. 180: Report on the elevated — temperature properties of carbon steels. ASTM, Philadelphia, 1955.
14. * * * Sect. III: Refinery and oil transportation piping systems. ASA B 31.3: Code for pressure piping. ASME, New York, 1955.
15. PAVEL, A. Elemente de inginerie mecanică şi întreţinerea utilajelor tehnologice petrochimice. Vol. I, fascicula 2. Ploieşti, Institutul de petrol şi gaze, 1976.
16. * * * C 4—73. Prescripţii tehnice pentru proiectarea, execuţia, instalarea, exploatarea, repararea şi verificarea recipientelor metalice stabile sub presiune. Bucureşti, Ed. tehnică, 1974.
17. * * * Ergebnisse deutscher Zeitstandversuche langer Dauer. Düsseldorf, Verlag Stahleisen M.B.H., 1969.
18. PAVEL, A. Oţelurile în construcţia conductelor termoenergetice. Oficiul de documentare energetică, Bucureşti, 1971.
19. * * * Metodika rasceta reakţionnîh trub, zmeevikov, kollektorov i stoiakov trubciatîh pecei. Moskva, RTM-VNIIneftemaş, 1970.

* * *

recenzie

* * * Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie. Seltenerdelemente. Teil C5. Sc, Y, La und Lanthanide. **Tratatul Gmelin de chimie anorganică. Elementele pămînturi rare. Volumul C5. Sc, Y. La şi lantanide.** Springer Verlag, Berlin, Heildelberg, New York, 1977. 78 fig., 259 pag.

Literatura referitoare la pămînturile rare se îmbogăţeşte cu un nou volum. Descrierea metalelor tranziţionale din grupa a III-a a sistemului periodic, numite „pămînturi rare", a început în cadrul tratatului Gmelin cu volumul A1, publicat în 1938. Începînd din anul 1973 (volumul A2), prezentarea acestor elemente şi a combinaţiilor lor a fost reluată într-o viziune modernă şi au mai apărut 9 volume (inclusiv cel recenzat aici). Dacă volumele A 1 şi A 2 prezentau istoricul şi modul de răspîndire naturală a acestor elemente, volumele B 1 — B 4 (publicate între 1974 şi 1976) descriau procedeele de separare şi de obţinere, precum şi proprietăţile fizice ale pămînturilor rare, iar volumele C 1 — C 3 (1974—1976), combinaţiile lor. Volumul C 4 se află încă în pregătire.

Volumul C 5, recent publicat, descrie dintre combinaţiile pămînturilor rare, pe acelea care conţin oxigen şi clor: oxicloruri, hidroxicloruri, săruri ale acizilor oxigenaţi ai clorului, precum şi compuşii micşti ai clorurilor metalelor alcaline cu clorurile pămînturilor rare. Autorul volumului este Eric Best, de la Institutul Gmelin din Frankfurt/Main.

Capitolul despre oxicloruri este voluminos şi tratează prepararea, cristalochimia şi proprietăţile termodinamice şi chimice ale compuşilor de tipul $M_xO_zCl_Q$ (M = metal din familia pămînturilor rare). Se prezintă un studiu comparativ al compuşilor din această clasă, urmat de tratarea individuală a fiecărui compus cunoscut. În acelaşi mod sînt prezentate hidroxoclorurile. Cloriţii şi cloraţii pămînturilor rare sînt puţin studiaţi (5 pagini). În schimb, percloraţii sînt mult mai bine cunoscuţi şi tratarea lor ocupă 36 pagini. În restul volumului se descrie numeroase combinaţii mixte, formate între clorurile pămînturilor rare şi clorurile metalelor alcaline sau de amoniu şi alchilamoniu (de fapt clormetalaţi). Foarte intens au fost studiate combinaţiile lantanidelor de tip MOCI şi doar puţine oxicloruri de alt tip sînt cunoscute (de exemplu M_3OCl_7, M_2OCl_4). M_3O_4Cl). Hidroxiclorurile, formate în sisteme MCl_3—AOH—H_2O (M = metal din familia pămînturilor rare, A-metal alcalin), sînt în numeroase cazuri compuşi nestoichometrici. Se cunosc compuşi mononucleari $M(OH)Cl_2$ şi $M(OH)_2Cl$, precum şi cîţiva compuşi polinucleari, de exemplu $Y_3O(OH)_3Cl_2$.

În sistemele compuse din halogenuri ale pămînturilor rare şi halogenuri alcaline, prezentate prin numeroase diagrame de stare, se formează diverse tipuri de complecşi, printre care cei mai frecvenţi sînt derivaţi ai anionilor MCl_4^-, MCl_5^{2-}, MCl_6^{3-} şi $M_2Cl_8^{2-}$. Din păcate, geometria acestor anioni este puţin cunoscută, deoarece ei au fost puţin studiaţi prin difracţie de raze X.

Fiecare capitol este precedat de un scurt rezumat în limba engleză, textul lucrării fiind în limba germană. Modul de tratare a materialului, nivelul prezentării grafice sînt cele caracteristice tratatului Gmelin, lucrare modernă, sursă de referinţă neegalată în chimia anorganică. Ca şi în volumele anterioare, tratarea literaturii este exhaustivă, cuprinzînd referiri şi publicaţii greu accesibile. În acest volum a fost prelucrată literatura publicată pînă la sfîrşitul anului 1976. Menţionăm citarea lucrărilor unor autori români (P. Spacu, E. Ivan, I. Albescu) în capitolul despre clorurile duble ale pămînturilor rare cu metale alcaline.

I. HAIDUC

scurte comunicări

ADRIAN CARACULACU, ALLA BARBĂLATĂ şi GEORGE E. GRIGORIU

Metodă spectroscopică în IR pentru determinarea impurităţilor cu grupări nitrice din diizocianaţii aromatici

Dibenzildiizocianatul (DBDI) utilizat ca produs intermediar pentru sinteza poliuretanilor, poate conţine sub formă de impurităţi, compuşi cu grupări nitrice a căror prezenţă în procesele de poliadiţie modifică echivalenţa reactanţilor. Aceste impurităţi rezultă incidental în cazul reducerii incomplete a 4,4'-dinitrodibenzilului (DND), produsul de plecare în sinteza 4,4'-dibenzildiizocianatului [1].

Scopul prezentei lucrări este de a elabora o metodă spectrală în IR de analiză cantitativă, rapidă şi precisă pentru determinarea conţinutului de grupări nitrice din DBDI.

Metoda se bazează pe faptul că gruparea nitrică din DND prezintă o absorbţie pronunţată a vibraţiei de valenţă $\upsilon_s NO_2$ simetrică la 1348 cm^{-1}, absorbţie care rămîne distinctă şi în spectrul amestecului de DND cu DBDI. Trasarea curbei-etalon pentru conţinutul de grupe nitrice, s-a făcut cu amestecuri de DND şi DBDI. Ca solvent a fost ales cloroformul, care dizolvă bine compusul nitric, este inert faţă de grupele izocianice şi nu absoarbe în domeniul de măsurare 1275—1400 cm^{-1}. S-au efectuat două serii de determinări. În prima s-a folosit ca referinţă solventul, iar în cea de a doua, o soluţie de DBDI în cloroform, fără compus nitric. Curbele-etalon, corespunzătoare celor două serii de determinări, sînt prezentate în figurile 1 şi 2.

În primul caz (fig. 1) s-a folosit metoda raportului absorbanţelor, reprezentînd în ordonată raportul absorbanţelor ($A = \lg 1/T$) benzilor 1348 cm^{-1} ($\nu_s NO_2$ simetric) şi 1260 cm^{-1} (bandă neatribuită din DBDI). În cazul al doilea (fig. 2) în ordonată s-a reprezentat direct valoarea absorbanţei benzii 1348 cm^{-1}. În abscisă s-a luat în ambele cazuri conţinutul procentual masic de DND în DBDI.

În domeniul de concentraţii cu care s-a lucrat (0—4% concentraţie procentuală masică DND în DBDI şi concentraţie 4% masă/volum al soluţiilor), probele respectă legea Lambert-Beer.

Pentru efectuarea analizelor curente, prima metodă este foarte avantajoasă; odată făcută etalonarea, nu mai este necesară izocianat de înaltă puritate pentru compensare. Soluţiile de fotometrat pot fi preparate cu o concentraţie aproximativă în jurul valorii de 4%, întrucît se foloseşte metoda raportului absorbanţelor.

Metoda este foarte utilă în determinarea rapidă a impurităţilor cu grupe nitrice din DBDI. Dinitrodibenzilul poate fi determinat cantitativ începînd cu conţinutul de 0,2%, ceea ce este satisfăcător pentru utilizările curente ale dibenzildiizocianatului.

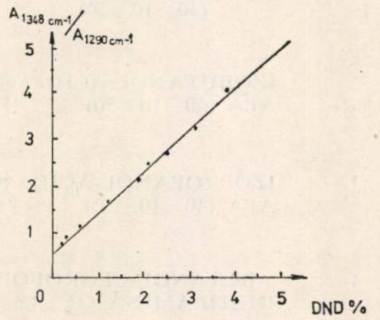


Fig. 1. Variaţia raportului A_{1348} cm^{-1}/ A_{1290} cm^{-1} în funcţie de conţinutul de DND în DBDI (compensare cu solvent).

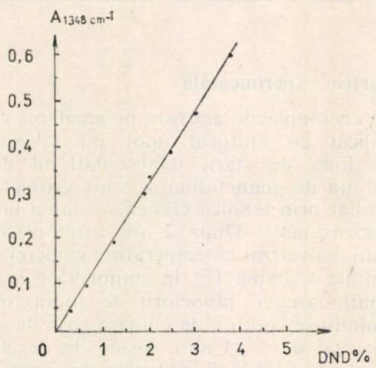


Fig. 2. Variaţia A_{1348} cm^{-1} în funcţie de conţinutul de DND în DBDI (compensare cu soluţie de diizocianat).

Partea experimentală

Pentru trasarea curbelor-etalon s-a folosit 4,4'-dibenzildiizocianat (DBDI) recristalizat din CCl_4, puritate 99,9%, (p.t. = 91,5—92,5°C); 4,4'-dinitrodibenzil (DND) recristalizat din benzen, (p.t. = 178,5—179,5°C); şi cloroform, p.a. S-a preparat o soluţie DBDI 10% în cloroform prin cîntărire cu o precizie de 0,0001 g, din care s-au introdus cîte 10 ml, prin pipetare, în flacoane cotate de 25 ml. Separat, s-a preparat cu acelaşi grad de precizie soluţia 0,4% de DND în cloroform, din care s-au pipetat diverse cantităţi în flacoanele cu DBDI, în aşa fel încît s-a obţinut un set de 9 probe în care conţinutul procentual masic de DND în DBDI a variat de la 0 la 4%. Înregistrările au fost făcute cu un Spectrofotometru IR Perkin Elmer 577 în domeniul 1275—1400 cm^{-1}, folosind cuve de 0,5 mm şi timpul de înregistrare de 60 min pentru întregul spectru.

S-au făcut două serii de înregistrări pentru cele 9 probe. În prima serie s-a folosit pentru compensare solventul ($CHCl_3$), iar în cea de a doua serie, compensarea s-a făcut cu soluţie de DBDI în $CHCl_3$ cu aceeaşi concentraţie de DBDI ca în setul de probe. Trasarea curbelor de calibrare a corespuns celor două serii de înregistrări.

Concluzii

Metoda prezentată permite determinarea rapidă şi precisă prin spectrofotometrie în IR a 4,4'-dinitrodibenzilului în 4,4'-dibenzildiizocianat. Etalonarea pentru măsurătorile cantitative s-a făcut prin raportarea absorbanţei vibraţiei de valenţă a grupei nitrice de la 1348 cm^{-1}, la banda diizocianatului de la 1290 cm^{-1}. Compusul dinitric poate fi determinat cantitativ în diizocianat de la conţinutul de 0,2%.

Bibliografie

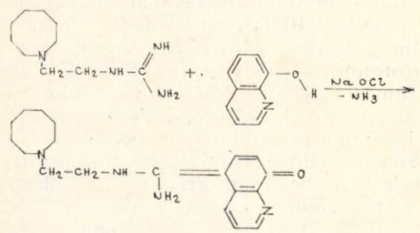
1. COCEA E., CARACULACU A., MĂRCULESCU C., PETRUŞ A., şi MATEI J., Studii şi cercet. st. chimie, X, fasc, 2, 1959, p. 261.

▲ ▲ ▲

GHEORGHE BALICA, CORNEL TUDOR şi VIORICA PETRESCU

Identificarea guanetidinei prin cromatografie în strat subţire

În literatura de specialitate sînt menţionate pentru identificarea guanetidinei diverse reacţii de culoare [1—5]. Cu toate acestea literatura nu este bogată în indicaţii cu privire la identificarea şi dozarea guanetidinei, fapt ce a constituit o primă premisă pentru abordarea altor metode de decelare. Avînd în vedere unele cercetări anterioare cu privire la utlilizarea oxinei la decelarea unor medicamente prin metode cromatografice [6—9]; autorii şi-au propus să folosească oxina şi la decelarea guanetidinei prin C.S.S. În acest scop s-a folosit reacţia Sakaguchi pentru că acest medicament prezintă în molecula sa o grupare de guanidină. După separarea prin C.S.S. guanetidina s-a revelat cu o soluţie de oxină în etanol 95% şi hipoclorit de sodiu cînd se obţin spoturi colorate în roşu datorită formării unui compus cu structură chinoidică. Reacţiile chimice care au loc în cazul decelării guanetidinei sînt redate în mecanismul nr. 1.



Reactivi necesari

— Sistemele developante sînt prezentate în tabelul 1;

— 8-hidroxichinolină sau oxină 1% în etanol 95%;

— hipoclorit de sodiu cu 10% clor activ sau hipobromit de sodiu;

— guanetidină soluţie apoasă 0,1%

Soluţia de guanetidină s-a obţinut prin solvirea în apă distilată a 10 comprimate. S-a folosit după filtrarea ingredienţilor;

— cromoplăci de 4×20 cm pe care s-a aplicat un strat de talc farmaceutic de 0,25 mm şi s-au activat timp de 1—2 ore prin etuvare la 110—120 °C

Tabelul 1

Nr. crt.	Sistemul de developanţi	Timp de developare min.	R_f	Observaţii
1	*n*-BUTANOL-ACID ACETIC-APĂ (40—10—50)	120	0,81	STRAT DE TALC 0,25 mm
2	IZOBUTANOL-ACID ACETIC-APĂ (40—10—50)	120	0,81	STRAT DE TALC 0,25 mm
3	IZOPROPANOL-ACID ACETIC-APĂ (40—10—50)	120	0,83	STRAT DE TALC 0,25 mm
4	*n*-BUTANOL-CLOROFORM-DIETILAMINĂ (45—45—5)	120	0,22	STRAT DE TALC 0,25 mm
5	*n*-BUTANOL-CLOROFORM-METANOL —NH_3 25% (40—15—15—15)	120	0,26	STRAT DE TALC 0,25 mm

Partea experimentală

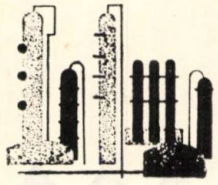
Pe cromoplăcile activate în prealabil s-a aplicat cu ajutorul unor micropipete, pe linia de start, 0,005—0,01 ml din soluţia de guanetidină şi s-au cromatografiat prin tehnica clasică, varianta unidimensională. După 2 ore cromoplăcile s-au pulverizat la temperatura camerei cu soluţia de oxină 1% în etanol 95% şi în continuare cu hipoclorit de sodiu, obţinîndu-se spoturi de culoare roşie la un interval de 2—3 min. Sistemele developante şi valorile R_f obţinute sînt prezentate în tabelul 1.

Concluzii

S-a instituit o nouă reacţie de culoare pentru decelarea guanetidinei prin C.S.S. prin utilizarea 8-hidroxichinolinei (oxinei) şi a hipocloritului de sodiu. S-a determinat limita de sensibilitate de 50 μg/ml a guanetidinei. S-au determinat valorile R_f în funcţie de cele 5 sisteme developante. R_f bune se obţin prin utilizarea sistemului 2 şi 3. 8-Hidroxichinolina sau oxina prezintă avantajul că este un reactiv foarte stabil în timp şi în soluţii alcoolice.

Bibliografie

1. SNELL F. D.; SNELL C. F. Colorimetric Methods of Analysis Inchoding Photometric Methods, volume IV von Nostrand Reinhold. Company New-York, Cincinati (Toronto) Londra Melbourne, 1970, p. 35.
2. BALOESCU C., STERESCU M., Metode spectrofotometrice de absorbţie aplicate la controlul medicamentelor, Ed. Medicală Bucureşti, 1975 p. 360.
3. GRECU I., BOJIŢĂ M., Rev. chim. **21**, nr. 10, 1970, p. 642.
4. GRECU I., BOJIŢĂ M., Rev. chim. **25**, nr. 4 1974, p. 330.
5. BALICA G., SCHEAU M., PÎRLOG O., TUDOR C., Second National Conference of Analytical Chemistry With International Participation, september, 20—24, 1976 Golden Sands — Varna, Bulgaria, p. 49.
6. BALICA G., ŞTEFAN I. Rev. chim. **24**, 1973, p. 390.
7. BALICA G., Teza de doctorat „Contribuţii la chimia oxinei" Cluj-Napoca, 1976 — p. 42.
8. BALICA G., VĂRZARU A. Rev. chim. **25**, 1974, p. 249.
9. BALICA G., VLĂDOIU I., Rev. chim. **26**, 1976, p. 75.



noutăți pe meridiane

tehnico-științifice

Progrese în industria azotului

Pe linia reducerii consumului de energie, impus de comprimarea gazelor necesare sintezei amoniacului, un grup de cercetători de la laboratoarele Standford Electronics din California a preconizat obținerea hidrogenului prin electroliză în celule rezistente la presiuni ridicate, în care hidrogenul se obține la presiunea dorită. Dintre tipurile de celule de electroliză experimentate, se apreciază că vor putea fi montate chiar în interiorul coloanei de sinteză a amoniacului două celule, și anume: una care folosește ca electrolit hidroxidul de potasiu și una în care ca electrolit se folosește o membrană schimbătoare de ioni. Pe baza datelor experimentale obținute pînă în prezent se afirmă că la o tonă de amoniac rezultă 1,4 t oxigen vandabil, care reduce astfel costul hidrogenului, în instalația de amoniac reducîndu-se numărul de compresoare la unul necesar comprimării azotului. Cercetările în acest domeniu continuă.

★

Pentru eliminarea oxizilor de azot din apele reziduale din industria azotului, conținînd pînă la 2 800 mg NO_3/l, un grup de cercetători din Africa de Sud a pus la punct un procedeu biologic de denitrificare, în care acestea, aduse la un *p*H de 7,2—7,4, la temperaturi de 10—31°C, sînt amestecate cu metanol și cu nămoluri active. Metanolul este folosit ca sursă de carbon pentru biomasa formată.

★

Un procedeu recent de fabricare a acidului azotic, care constituie obiectul brevetului S.U.A. 4062928, constă din folosirea unui reactor vertical pentru absorbția oxizilor de azot, compartimentat în trei zone: o zonă de reacție prevăzută cu un striper, o zonă de desorbție și o zonă de concentrare a soluției de acid azotic amplasată între striper și zona de desorbție. În zona de reacție în care procesul decurge la presiunea atmosferică, se introduce continuu prin striper o soluție de acid azotic de 10—40%, la temperaturi între 10 și 30°C. Produsele rezultate de la oxidarea amoniacului sînt introduse în zona de concentrare, unde în contact cu soluția diluată de acid azotic provenită din striper o concentrează. Acidul azotic concentrat este supus desorbției, în zona respectivă, gazele separate fiind trimise în striper.

★

Compania Fisons a creat un nou dispozitiv de amestecare a amoniacului cu aer, conform patentului englez 1475905, care constă din injectarea amoniacului în conducta de aer cu ajutorul unei țevi perforate, cu găuri de 1—3 cm diametru. Suprafața totală a găurilor este mai mare decît secțiunea țevii, permițînd astfel o difuziune mai dispersată a amoniacului în curentul de aer.
Lungimea țevii prin care se introduce amoniacul în curentul de aer variază, în funcție de capacitatea de producție a instalației de acid azotic, de la 25 la 75 cm.
Amoniacul este introdus prin țeavă în contracurent cu aerul. Amestecul intim între amoniac și aer se realizează prin trecerea acestuia printr-un filtru umplut cu fibre de sticlă. Prin acest procedeu se asigură un randament de conversie a amoniacului la bioxid de azot de 96%.

★

Pentru obținerea azotatului de amoniu cenușiu, aceeași companie, prin brevetul englez 1478531, folosește următoarea metodă:
În timpul formării particulelor se încorporează în masa de azotat de amoniu 0,001—0,5% Fe_3O_4, care se obține dintr-un amestec de 15% pulbere de Fe_3O_4 și un șlam de oxizi de fier avînd 90% din particule cu un diametru între 2 și 4,5 μ.
Amestecarea se face într-un granulator cu tambur rotativ, cu un amestec de 27% azotat de amoniu și 72,5% clorură de potasiu. Pulberea astfel preparată se amestecă apoi cu azotatul de amoniu în proporție de 0,5%.

★

Pentru stabilizarea ureei, un grup de cercetători de la Institutul de chimie al Academiei de științe Uzbecă — U.R.S.S., a pus la punct un nou procedeu, care constă din adăugarea în ureea topită, înainte de a fi supusă granulării, de acizi organici bibazici în proporție de 0,01—0,5%.
În cadrul brevetului 571482, se pot folosi ca adaosuri de stabilizare acidul succinic, acidul nicotinic, acidul alfa-naftilacetic etc.

Progrese în industria fosforului

Un grup de cercetători sovietici de la Universitatea din Lvov a pus la punct un interesant procedeu pentru reducerea fosfatului tricalcic cu ajutorul gazului metan, în prezența unor fondanți, ca: bioxidul de siliciu, oxidul de aluminiu, caolinul etc. Din experimentări s-a ajuns la concluzia că reducerea fosfatului de calciu la fosfor elementar decurge la temperatura de 1 300°C în cele mai bune condiții în prezența aluminei.

★

În R. D. Germană a fost pus la punct un procedeu mecanic de creștere a solubilității apatitei în sol, respectiv în soluții de citrat de amoniu, în care apatita chiar fin măcinată este practic insolubilă. Tratamentul apatitei constă în vibrarea intensivă a acesteia.
După un an de la introducerea în solurile acide, a fosfaților astfel tratați, randamentele în agricultură au fost egale celor obținute cu superfosfați. De asemenea apatitele pot fi astfel folosite și în fabricarea superfosfaților înaintea atacului cu acid sulfuric, durata de maturare a superfosfatului preparat din apatită fiind considerabil redusă în comparație cu cea necesară în procedeele convenționale.

★

Un nou procedeu pentru fabricarea acidului fosforic și a gipsului constituie obiectul brevetului S.U.A. 4059674. În acest procedeu, roca fosfatică este atacată cu un amestec de acid fosforic și sulfuric, cu formarea unui șlam, în care conținutul în P_2O_5 este de peste 25%. Din șlam se filtrează acidul fosforic. Gipsul separat este recristalizat într-o soluție conținînd acid sulfuric și acid fosforic cu un conținut de sub 10% P_2O_5. Sulfatul de calciu semihidrat este recristalizat în altă soluție conținînd sub 10% P_2O_5, sub formă pură.

★

Pentru eliminarea ionului sulfat din acidul fosforic obținut prin procedee umede, compania japoneză Toyo Soda a pus la punct un nou procedeu, care constă în adăugarea, în soluția de acid fosforic cu concentrații de pînă la 70%, a unui compus de bariu. Șlamul format este barbotat cu un curent de hidrogen sulfurat, care mărește viteza de cristalizare a sulfatului de bariu, reducînd astfel durata de amestecare de la 40 la 5 ore.

★

Un nou antispumant folosit în fabricarea acidului fosforic pe cale umedă se prepară din acizi grași de natură animală sau vegetală și hidroxid de sodiu, la care se adaugă metanol, în locul alcoolului izopropilic, formaldehidă, ca antioxidant, precum și furfurol.

★

În R. P. Polonă s-a pus la punct un nou procedeu de fabricare a acidului fluorhidric anhidru, care constă din descompunerea soluției apoase de acid hidrofluosilicic de 30—50%, prin tratare cu acid sulfuric la temperatura de 150—170°C, cu formare de abur, acid fluorhidric gaz, tertafluorură de siliciu gaz și acid sulfuric de 72—78%. Gazele rezultate sînt parțial uscate prin spălare cu acid sulfuric pînă la atingerea unui raport apă : acid fluorhidric de 0,1:3,1. Apoi, acidul fluorhidric este absorbit cu acid sulfuric și apoi este distilat și condensat. În final se obține un acid fluorhidric de 99,9%.

★

În R. S. Cehoslovacă a fost pus la punct un procedeu de fabricare a îngrăşămintelor complexe prin atacul apatitelor sau fosfaţilor cu acid azotic şi azotat de calciu. Masa de reacţie rezultată este tratată în continuare cu fosfat monoamoniacal şi cu săruri de potasiu şi este saturat cu amoniac, cu formarea, ca produs finit, a fosfatului monocalcic, care este un îngrăşământ asimilabil. În cazul apatitei de Kola, aceasta a fost descompusă cu acid azotic, iar masa de reacţie rezultată a fost amestecată cu o pulbere de fosfat mono- şi diamoniacal, precum şi cu săruri de potasiu sub o neutralizare continuă cu amoniac. Produsul rezultat a fost concentrat şi granulat, obţinîndu-se un îngrăşământ cu 11,4% N, 19,3% K şi 19,3 P_2O_5, din care 9,67% au fost solubile în apă şi 9,63%, în citrat.

★

Un procedeu simplu de fabricare a îngrăşămintelor complexe total solubile în apă a fost pus la punct de un grup de cercetători din Africa de Sud. El constă din prepararea unui aduct prin dizolvarea ureei în acid fosforic, la temperatura de 70—80°C, urmată de introducerea în aduct de azotat de potasiu sau (şi) azotat de amoniu sub amestecare continuă, pentru omogenizare. După solidificare, se obţine un îngrăşământ total solubil în apă, recomandat pentru culturile irigate.

★

În Uniunea Sovietică a fost pus la punct un procedeu de fabricare a îngrăşămintelor complexe, care asigură o substanţială reducere a pierderilor de amoniac în timpul neutralizării acidului azotic şi fosforic. În acest scop, neutralizarea decurge în două trepte, o primă treaptă la pH = 2,1—2,7, la presiuni de 760—400 mm Hg, cînd se elimină 80—99% din apă, şi apoi o a doua treaptă, de la un pH de 3,5 la 5,5, la presiunea de 400—200 mm Hg.

★

Compania nord-americană TVA a pus la punct un procedeu de fabricare a îngrăşămintelor complexe în suspensie, care constituie obiectul brevetului S.U.A. 4066432, folosind ca materie primă acidul fosforic obţinut pe cale umedă. Îngrăşămîntul produs conţine peste 14% azot şi sub 41% P_2O_5 şi include toate impurităţile existente în acidul fosforic folosit. Viscozitatea produsului finit variază între 500 şi 1000 CP la temperatura de 30°C. Produsul îşi menţine stabilitatea mai mult de 90 de zile şi după ce a fost supus unui proces de vibrare echivalent cu cel pe care îl poate suporta acest îngrăşământ în timpul transportului în cisterne. Procedeul cuprinde trei faze de amonizare şi constă din introducerea simultană, într-un reactor, de amoniac, acid fosforic şi apă, pentru a se obţine un produs cu $N:P_2O_5$ de 0,20—0,25:1. Într-un al doilea reactor, raportul se reduce la 0,27—0,3:1, iar în cel de-al treilea, la 0,34—0,37:1 prin adăugare continuă de amoniac. În cel de-al treilea reactor se adaugă mici cantităţi de argilă. Timpul de retenţie în primul reactor variază între 15 şi 75 min., în al doilea, între 10 şi 90 min., iar în al treilea, între 15 şi 60 min. Temperaturile de lucru sînt de circa 100°C în primul reactor, 80—90° C în al doilea şi 50—60°C în al treilea reactor. Din ultimul reactor rezultă un produs fin cristalizat de fosfat diamoniacal.

★

Un grup de cercetători de la Magdenburg, R. D. Germană, a pus la punct un procedeu de purificare electrică umedă pentru eliminarea bioxidului de sulf din gazele reziduale de la instalaţiile de acid sulfuric. Astfel de instalaţii au început să fie puse în funcţiune în R. D. Germană între anii 1969 şi 1971, şi din experienţa acumulată rezultă că cu ajutorul lor se reţine cea mai mare parte din trioxidul de sulf, iar conţinutul în bioxid de sulf se reduce sub 0,1% din volum. Noul procedeu constă din spălarea gazelor cu ajutorul unei soluţii bisulfitice în două turnuri de spălare, urmată de o spălare cu apă într-un tub Venturi, la care diferenţa de presiune este de 100 at şi consumul de apă de 1 l/m³ gaze. De aici, gazele sînt trecute prin vase separatoare electrice căptuşite cu plumb. Instalaţia descrisă permite prelucrarea a 120 000 m³/h gaze reziduale. Prin valorificarea gazelor reziduale prin acest procedeu, randamentul instalaţiei de acid sulfuric creşte sensibil.

★

Pentru purificarea gazelor reziduale de acid clorhidric din îngrăşămintele conţinînd clorură de potasiu, care se degajă la uscarea acestora, un grup de cercetători din R. D. Germană a pus la punct un procedeu care constă din trecerea acestor gaze prin scrubere, urmată de o spălare finală printr-un pulverizator cu apă, care poate spăla 10 000 m³/h.
Prin acest sistem, conţinutul în acid clorhidric al gazelor reziduale este redus de la 3 mg/m³ gaze reziduale la sub 0,1 mg/m³ gaze. Consumul de apă de spălare necesar epurării acestor gaze este de 0,5—1 m³ pentru 1 000 m³ gaze reziduale.

★

La Universitatea din Odesa, U.R.S.S., a fost pus la punct un procedeu de absorbţie a tetrafluorurii de siliciu într-o soluţie conţinînd 15% NH_4F şi 12,5% NH_4HF_2, la această proporţie, solubilitatea tetrafluorurii de siliciu fiind maximă.

Noi tehnologii în industria petrochimică

Compania nord-americană Lummus a elaborat un nou procedeu pentru fabricarea propilenoxidului prin intermediul propilenclorhidrinei. În procedeele convenţionale propilena este tratată cu clor şi apă, cu formarea de propilenclorhidrină, care la rîndul ei este tratată cu lapte de var sau cu hidroxid de sodiu, cu formarea propilenoxidului. Dezavantajul principal al acestui procedeu constă în faptul că pentru fiecare tonă de propilenoxid rezultă circa 60 t ape reziduale conţinînd clorură de calciu, a cărui epurare ridică probleme dificil de rezolvat.
Perfecţionarea adusă de compania Lummus constă din completarea unei astfel de instalaţii cu celule de electroliză, din care la anod se degajă clorul, care este refolosit la fabricarea propilenclorhidrinei, iar la catod o soluţie de hidroxid de calciu, care este refolosită la saponificarea propilenclorhidrinei şi, respectiv, la fabricarea propilenoxidului. De fapt, procedeul constă în clorurarea butanolului terţiar cu formarea de terţiarbutilhipoclorit. Acest hipoclorit este tratat cu propilenă şi apă, cu formare de propilenclorhidrină, care este saponificată cu leşia de hidroxid de calciu care rezultă de la electroliză, rezultînd propilenoxid şi clorură de calciu. Soluţia de clorură de calciu este apoi purificată şi reintrodusă în celula de electroliză, experienţa industrială acumulată confirmînd faptul că instalaţia funcţionează fără dificultăţi legate de înfundarea diafragmei sau de colmatarea electrozilor. Randamentele obţinute în acest procedeu sînt similare cu cele obţinute în procedeele convenţionale de fabricare a propilenoxidului, iar consumul de energie electrică al celulelor pentru electroliza soluţiei de clorură de calciu este similar cu cel necesar celulelor pentru electroliza saramurii. Consumul de abur al instalaţiei este de 5 t/t propilenoxid, respectiv cu 1,3 t/t mai mare decît în procedeele convenţionale.
În noul procedeu, singurele subproduse care rezultă sînt hidrogenul de la celula de electroliză şi bioxidul de carbon de la incineratorul de subproduse organice.

★

Compania engleză Davy Powergas a pus la punct un procedeu original de obţinere direct din ţiţei a materiilor prime petrochimice şi intenţionează să construiască în S.U.A. o instalaţie industrială pe baza acestui procedeu.
Noul procedeu se bazează pe refolosirea unui hidrogenator cu reciclare de gaze, care este de fapt un reactor din oţel căptuşit cu materiale ceramice şi echipat în interior cu o conductă din oţel aliat. Geometria internă a reactorului este astfel concepută încît creează un efect Venturi, care recirculă puternic fluxul de gaze.
Gazele care părăsesc reactorul la temperatura de 760°C sînt descompuse în metan, etan, etilenă şi produse aromatice, ca: benzenul şi toluenul.
Autorii procedeului susţin că principalul avantaj al acestuia constă în faptul că permite folosirea unei foarte largi game de materii prime, în funcţie de compo-

ziția acestora stabilindu-se condițiile de funcționare. Astfel, prin acest procedeu, folosindu-se o fracțiune ușoară de motorină, se poate obține cu randamente foarte mari etan, cu care se pot alimenta instalațiile de piroliză proiectate pe etan, atunci cînd alte surse de etan nu mai sînt disponibile.

În cazul folosirii unor fracțiuni grele sau a țițeiului, procedeul se utilizează în combinație cu o instalație de oxidare parțială Texaco. În această situație, țițeiul este trimis într-o coloană de distilare, de unde fracțiunile cu punct de fierbere pînă la 316°C sînt trimise la hidrogenatorul cu reciclare de gaze. Fracțiunile mai grele rezultate de la distilarea țițeiului sînt supuse unei distilări sub vid, de unde, fracțiunile ușoare rezultate, supuse unei desulfurări, sînt transformate în combustibil, iar fracțiunile grele sînt supuse unei oxidări parțiale, pentru transformarea în gaz de sinteză.

Avantajul hidrogenatorului cu reciclare de gaze nu constă numai în faptul că poate folosi hidrocarburi ce conțin compuși cu sulf, dar necesită astfel de compuși pentru a funcționa în condiții bune, întrucît nichelul din oțelurile aliate din reactor catalizează cracarea hidrocarburilor, cu formarea de depozite de cocs, prezența sulfului reducînd acest efect catalitic.

★

Creșterea prețului țițeiului și exploatarea unor zăcăminte de țiței noi cu calități foarte variate și, în general, inferioare celor folosite pînă în prezent, pe de o parte, precum și conjunctura tot mai mobilă în desfacerea produselor petrochimice au generat necesitatea găsirii unor procedee de obținere a etilenei în instalații ce permit o cît mai mare flexibilitate în ceea ce privește materiile prime folosite.

În acest sens, companiile Union Carbide (S.U.A.), Cureha și Chiyoda (Japonia) au pus la punct un reactor de cracare avansată, denumit ACR, care permite obținerea etilenei dintr-o gamă foarte largă de materii prime, în condiții de eficiență ridicată. Noul reactor permite creșterea randamentului în fracțiunea C_2 cu 40% și a randamentului față de cantitatea de țiței folosită cu 75% față de procedeele convenționale, reducînd costul etilenei cu 20—30%. În ceea ce privește raportul etilenă : propilenă, în funcție de necesități, prin schimbarea condițiilor de lucru el poate fi modificat de la 2:1 la 6:1.

În noul procedeu, arzătorul alimentat cu hidrocarburi gazoase sau lichide și oxigen produce gaze la temperatura de 2000°C, care constituie purtătorul de căldură pentru reacția de cracare. În noul procedeu, țițeiul trebuie supus mai întîi unei distilări atmosferice și în vid. Cel mai avantajos este să se folosească ca materie primă o fracțiune de benzină. Reactorul, care este amplasat după arzător, constituie utilajul cheie al întregului procedeu, întrucît el trebuie să asigure o atomizare și o vaporizare optimă și omogenă a hidrocarburilor supuse cracării.

Din reactor, gazele sînt trecute printr-un răcitor Ozaki, în care acestea sînt răcite rapid cu ajutorul unui circuit de ulei, care reține și gudroanele grele. Din reactor, gazele și fracțiunile lichide mai volatile necondensate sînt trecute într-o instalație pentru fracționarea gazolinei și a celorlalte fracțiuni mai grele. Recuperarea gazolinei se face în continuare prin comprimarea gazelor, care sînt trecute apoi într-o instalație de absorbție cu dietanolamină, care reține din gaze componenții acizi.

Această spălare a gazelor previne formarea de polimeri, care în general creează dificultăți în exploatarea instalațiilor.

Separarea gazelor se face în continuare prin aceeași tehnologie criogenică, ca și în cazul procedeelor de cracare convenționale.

Din studiile de prognoză întocmite de autorii noului procedeu rezultă că, la nivelul anului 1985, cînd acesta va fi larg utilizat industrial, costul etilenei va fi mai redus cu pînă la 70 dolari/t față de procedeele convenționale.

În ceea ce privește investiția specifică, datorită randamentului sporit în etilenă și fracțiuni utile, ea este cu 20—30% mai mică față de procedeele de piroliză convenționale. În anul 1985 se apreciază că va fi pusă în funcțiune în S.U.A. o instalație de etilenă cu o capacitate de producție de 450 000 t/an care va funcționa prin acest procedeu.

Autorii apreciază că noul procedeu, care de fapt se caracterizează prin injectarea directă a hidrocarburilor superioare într-un purtător de căldură la 2 000°C, constituie o revoluție tehnologică în obținerea etilenei, deoarece nu are dezavantajele legate de exploatarea actualelor cuptoare (pierderi de căldură, fenomenul de cocsare, eroziunea și coroziunea țevilor etc.).

La avantajele pe care le are se mai adaugă și cel al marii flexibilități în exploatare, întrucît permite obținerea produselor finite într-o gamă largă de proporții, în funcție de necesități. Astfel, odată aleasă materia primă, în funcție de condițiile de lucru folosite, raportul între etilenă și propilenă poate varia de la 1,5:1 la 6:1.

Analizele economice efectuate de compania Union Carbide, ținînd seamă și de prețul celorlalte produse rezultate de la piroliză, recomandă, în condițiile prețurilor actuale, un raport între etilenă și propilenă de 2:1. Practic, însă, pe baza experimentărilor efectuate într-o instalație-pilot, la o tonă de etilenă se poate obține între 0,6 și 0,16 t propilenă. Prin acest procedeu, dacă se consideră că țițeiul constituie o sursă totală de olefine, se obțin 60—70% produse vandabile.

Noile resurse de materii prime generează noi procedee

Societatea braziliană Salgema a achiziționat din Franța o instalație pentru obținerea etilenei din etanol, cu o capacitate de producție de 120 000 t/an etilenă. Etanolul, folosit ca materie primă, este un etanol de fermentație provenit în principal din trestia de zahăr.

Cercetătorii de la compania Rhône-Poulenc, care sînt autorii procedeului de obținere a etilenei din alcool etilic, au studiat această problemă încă din anii 1948—1950, dar pînă în prezent dezvoltarea rapidă a industriei petrochimice și prețul relativ redus al țițeiului din deceniile trecute nu au permis industrializarea etilenei din etanol de proveniență vegetală. Cercetătorii menționați au experimentat în instalații-pilot deshidratarea alcoolului etilic în etilenă atît în Brazilia, cît și în Argentina.

Acest procedeu devine interesant în prezent și totodată avantajos din punct de vedere economic în țările cu climă caldă, care dispun și de apă pentru a dezvolta o cultură intensivă de trestie de zahăr, de manioc și de alte plante bogate în monozaharide. În aceste țări, fabricarea etilenei din alcool se poate face prin investiții relativ reduse, în unități mici care permit o industrializare mai echilibrată a regiunilor, ele amplasîndu-se în zonele de cultură a plantelor ce servesc ca materie primă pentru obținerea alcoolului etilic prin fermentație.

Pentru obținerea a 20 000 t/an policlorură de vinil sînt necesare 9 000 t etilenă, respectiv 16 000 t alcool etilic. Suprafața cultivată cu trestie de zahăr necesară obținerii a 16 000 t alcool etilic în aceste țări este mai mică de 2 300 ha situație în care se poate afirma că pentru 8,6 t granule de policlorură de vinil este necesar un hectar cultivat cu trestie de zahăr.

Pentru țări cu o climă similară Braziliei, această concluzie apare foarte atractivă, cu atît mai mult cu cît materia primă se regenerează anual, devenind astfel inepuizabilă.

În prezent se duc tratative pentru realizarea unei instalații de etilenă tot de 120 000 t/an și în Filipine.

★

Deși în majoritatea instalațiilor chimice apa este considerată o utilitate, și nu o materie primă, consumul mereu în creștere de apă și necesitatea redării acesteia în natură la o calitate corespunzătoare au determinat, în ultimii ani, căutarea de noi surse de apă cu o intensitate cel puțin egală cu cea a găsirii de noi materii prime. Pe această linie, pe plan mondial s-au depus eforturi susținute de cercetare pentru găsirea unor procedee economice de desalinare a apei de mare, și deși în multe țări există procedee industriale aplicate, problema nu poate fi considerată ca rezolvată.

Una dintre metodele de desalinare cu perspective mari de îmbunătăţire este cea bazată pe osmoza inversă, ea putînd fi aplicată şi la epurarea apelor reziduale industriale. În acest domeniu, în Japonia s-au realizat progrese importante în ultimii ani. Recent, compania Teijin a lansat un nou polimer pentru membranele necesare acestui procedeu, şi anume polibenzimidazolul, care la testele efectuate a dovedit o bună rezistenţă la acizi, alcalii şi căldură, fiind net superior acetatului de celuloză sau poliamidelor din care se confecţionau pînă în prezent astfel de membrane.
O altă companie japoneză, şi anume Toray Industries a realizat, de asemenea, membrane pentru osmoza inversă pe bază de poliamide aromatice, care sînt în prezent în experimentare industrială, tot pentru epurarea apelor reziduale.

★

În S.U.A. a început să se producă industrial metan şi îngrăşăminte lichide într-o instalaţie prin fermentarea anaerobă a gunoiului de grajd şi a deşeurilor vegetale. Instalaţia a costat 4 mil. dolari şi dispune de o capacitate de producţie de 60 000 Nm^3/zi metan şi 20 t/zi îngrăşăminte lichide.

★

Compania engleză British Petroleum, în colaborare cu Departamentul naţional al cărbunelui au elaborat două procedee de lichefiere a cărbunelui, care se apreciază că vor putea fi industrializate în scurt timp, pentru obţinerea de combustibili lichizi şi de materii prime pentru industria chimică.
Într-unul dintre procedee, cărbunele fin măcinat este dizolvat în ulei de antracen folosit ca solvent, la temperatura de 400°C şi la presiunea de 7 at. După dizolvare, masa rezultată este supusă filtrării, pentru eliminarea cenuşii. Filtratul este apoi supus unui proces de hidrogenare.
Acest procedeu a fost experimentat într-o instalaţie-pilot cu o capacitate de prelucrare de 25 kg/h. Dezavantajele principale ale acestui procedeu constau în faptul că el poate fi aplicat numai la cărbunii cocsificabili şi că implică o operaţie de filtrare.
Celălalt procedeu de extracţie a gazelor într-o stare supercritică constă de fapt în extracţia produselor din cărbune cu ajutorul toluenului, la presiunea de 210—280 atm şi la temperaturi de 400°C, a tuturor produselor solubile în aceste condiţii.
Astfel se extrage aproximativ 40% din greutatea cărbunelui introdus; extrasul conţinînd majoritatea hidrogenului existent în cărbune face hidrogenarea ulterioară mai uşoară şi mai ieftină.
Avantajul principal al acestui procedeu constă în faptul că se poate aplica unei game largi de tipuri de cărbune, iar filtrarea necesară după extracţie este redusă substanţial. Masa solidă rămasă după extracţie este poroasă şi poate fi gazificată sau arsă în cuptoare cu pat fluidizat.
Procedeul a fost experimentat într-o instalaţie-pilot cu o capacitate de prelucrare de 5 kg/h.
Procedeul prezintă dezavantajul unor costuri ridicate atît în investiţii, cît şi în exploatare, datorită presiunii mari la care are loc extracţia.

★

Compania nord-americană Mobil preconizează folosirea metanolului ca materie primă pentru obţinerea benzinei. În acest sens, în fază pilot s-a pus la punct un procedeu în care din 4 t metanol brut se obţin 4,5 t benzină, 2,5 t apă. Procedeul cuprinde două faze:
— dehidrogenarea catalitică a metanolului la dimetileter;
— conversia catalitică a dimeteleterului la hidrocarburi.

Procedeu Synthane de gazificare a cărbunilor

Procedeul Synthane de gazificare a cărbunilor a fost studiat încă din anul 1960 de U.S. Bureau of Mines şi a fost pus la punct în instalaţia-pilot de la Bruceton.
De curînd, în cadrul Conferinţei internaţionale ţinute la Miami — Florida, privind diferite surse de energie, societatea Lummus Co., deţinătorul licenţei, a publicat noi date tehnice şi economice în legătură cu acest procedeu. Pe scurt, acesta constă în introducerea cărbunelui măcinat şi pretratat, cu ajutorul unui sistem de dozare uscată sub presiune, în gazificator, unde este fluidizat şi gazificat cu ajutorul vaporilor de apă şi al oxigenului la temperatura de 985°C. După o succesiune de faze, în care este inclusă şi metanizarea, se obţin gaze de calitatea celor naturale. Cenuşa rezultată ca subprodus în gazificator se utilizează drept combustibil pentru cazane. Randamentul de conversie al cărbunelui este de 65—80%. Se apreciază că investiţiile necesare pentru o instalaţie industrială care să producă gaze echivalente cu $250 \cdot 10^9$ Btu/zi sînt de 1 miliard dolari, iar costurile de producţie de 3,4 dolari/mil. Btu, comparabile cu cele realizate după alte procedee.

Procedeu Sumitomo de fabricare a acidului azotic concentrat

De curînd, Societatea niponă Sumitomo Chemical Co. a anunţat punerea la punct a unui procedeu nou care permite sinteza directă a acidului azotic concentrat. Cercetările, începute în anul 1972, s-au încheiat odată cu experimentarea cu succes în fază semiindustrială a noii metode în instalaţia societăţii Ehime Works, capabilă să producă zilnic 350 t acid concentrat şi 75 t acid diluat.
Concomitent, societatea amintită a elaborat şi un nou tip de oţel special, capabil să reziste foarte bine condiţiilor severe de coroziune.
Procedeul prezintă o serie de avantaje, printre care: flexibilitate în exploatare, nu necesită consum de acid sulfuric sau oxigen, poate fi proiectat ca să realizeze orice raport între produse.
Ca urmare a condiţiilor de control al poluării deosebit de severe impuse în Japonia, instalaţia poate fi astfel proiectată încît emisia de NO_x să fie sub 50 p.p.m., iar cantitatea de azot din apele reziduale sub 0,5 kg t acid.

Noi insecticide cu toxicitate scăzută

Organizaţia ştiinţifică de cercetări industriale C.S.I.R.O. din Australia a pus la punct fabricarea unei noi clase de insecticide care sînt mult mai puţin toxice faţă de fiinţele vii decît cele cunoscute şi care sînt cu puţin mai scumpe decît acestea.
Această clasă de esteri insecticizi, în total 18 compuşi, a fost descoperită cu ajutorul calculatorului, după studii întreprinse de cercetătorii de la C.S.I.R.O. privind structura şi acţiunea insecticidelor.
Toxicitatea insecticidelor care au urmat DDT-ului este de circa 750 mg/kg corp, în timp ce a noilor esteri ajunge la circa 16 000 mg/kg corp. Testarea acestor insecticide s-a făcut pe diverse clase de insecte cu rezultate deosebit de bune.

Un nou procedeu de fabricare a hidrazinei

Pechiney Chimiques Ugine Kuhlmann (P.C.U.K.) construieşte la Lannemezan, Franţa, o fabrică de hidrazină cu o capacitate anuală de 5000 t, care va lucra după noul procedeu pus la punct de cercetătorii de la centrul său de la Lyons. Se apreciază ca un avantaj major al procedeului consumul redus de energie, care reprezintă numai o treime din cea necesară în metodele convenţionale. Astfel, se realizează o economie echivalentă cu costul a 47 000 t/an combustibil convenţional.
Procedeul convenţional Bayer and Raschig are la bază reacţia de oxidare a amoniacului cu hipoclorit de sodiu, în timp ce noul procedeu utilizează în acelaşi scop apa oxigenată, societatea P.C.U.K. avînd în funcţiune cea mai mare fabrică din lume de H_2O_2, cu o capacitate anuală de 90 000 t.
Producţia mondială de hidrazină este de 35 000—40 000 t/an, noua fabrică ce urmează să intre în funcţiune în 1979, reprezentînd o creştere sesizabilă. Hidrazina obţinută se va folosi la fabricarea pe aceeaşi platformă a aminocrezolului şi azodicarbonamidei.

Acid antranilic

Societatea niponă Nissan Chemicals a anunţat că a pus la punct un nou procedeu de fabricare a acidului antranilic şi a N-alilantranilaldehidei, un derivat al acestuia. Se afirmă că randamentele de fabricare sînt de două pînă la patru ori mai mari decît în cazul metodelor convenţionale, ceea ce are ca efect importante economii de fabricaţie, concomitent cu realizarea unui cost scăzut.

O cale economică de fabricare a ciclodextrinei

Două societăți nipone — Nihon Shokuhin și Meito Sangyo — au experimentat la fază-pilot un procedeu nou de fabricare a beta-ciclodextrinei la un cost redus, ceea ce va permite extinderea utilizării noului produs în diferite domenii, ca, de exemplu: industria farmaceutică, a pesticidelor, a produselor alimentare, precum și la stabilizarea diverșilor compuși chimici împotrva degradării produse de razele ultraviolete.

Noua metodă, care are la bază un proces enzimatic, permite reducerea costului de la 400 la 10 dolari/kg.
La Fuji City urmează să intre în funcțiune, la sfîrșitul anului 1979, o instalație care să producă 200 t/an.

Un nou procedeu de obținere a butenei

Union Carbide afirmă că a pus la punct un nou procedeu de separare și recuperare a izo- și *n*-butenei din amestecul de gaze rezultat din procesul Olefin Siv, care reduce considerabil prețul de cost.
Pentru separarea izobutenei de *n*-butene, societatea amintită utilizează sitele moleculare în locul distilării fracționate cu lichide corosive. În acest proces este utilizată o singură unitate de separare, deoarece nu mai este necesară izomerizarea butenei-1 la butenă-2.
Această perfecționare a procesului duce la economii de 40% la faza de separare, ceea ce se reflectă avantajos și asupra prețului de cost.

·cooperare-dezvoltare

La sfîrșitul acestui an, odată cu darea în folosință a ultimelor cinci complexe de amoniac-uree, se prevede că se va încheia programul de dezvoltare masivă a fabricării îngrășămintelor cu azot în Republica Populară Chineză.
Întregul program are în vedere importul de tehnologie din vest, precum și asistența tehnică la construcție, montaj și punerea în funcțiune.
Toate instalațiile vor utiliza ca materie primă gazele naturale. Fabricile de amoniac, fiecare cu o capacitate anuală de 272 000 t/an N, vor lucra după tehnologia Pullman Kellogg, iar cele de uree, de 246 000 t. N/an fiecare, după procedeul Stamicarbon sau Mitsui Toatsu.

★

În Republica Socialistă Cehoslovacă, la Sala Nad Vahom, a intrat în funcțiune o fabrică de azotat de amoniu cu o capacitate anuală de 119 000 t N, care a fost construită de societatea austrică Grill and Grossman și care lucrează după tehnologia Fison.
Amoniacul necesar se obține pe aceeași platformă într-o instalație de 1000 t/zi, care produce din 1972, iar acidul azotic se fabrică într-o instalație de 231 000 t/an, montată de curînd de firma Krebs și care aplică tehnologia Stamicarbon.

★

Pe baza unui contract în valoare de 38 mil. dolari, societatea niponă Asahi Chemical va construi în U.R.S.S. trei fabrici de benzen, fiecare cu o capacitate anuală de 120 000 t. Acestea vor fi amplasate la Novopoloțok, Pavlodar și Mozir și urmează să intre în funcțiune în aprilie 1981. Toate vor lucra după procedeul Houdry Detol. Se are în vedere ca în următorii ani Uniunea Sovietică să mai construiască încă opt asemenea instalații, fiecare de aproximativ 120 000 t/an.

★

În regiunea Bahia Blanca din Argentina este în fază de montaj un nou complex petrochimic care va costa 337 mil. dolari. Acesta are în componența sa o fabrică de polietilenă de joasă presiune cu o capacitate anuală de 110 000 t, una de clorură de vinil de 130 000 t/an, alta de polietilenă de înaltă presiune de 90 000 t/an și două instalații de policlorură de vinil, una de 23 500 t/an și alta de 45 000 t/an. Materia primă necesară va fi furnizată de fabrica de etilenă existentă pe aceeași platformă. Darea în funcțiune va avea loc în 1981.

★

Iugoslavia a definitivat un contract cu societatea italiană Italconsult privind realizarea unui complex de uree-formaldehidă. Tehnologia aplicată în ambele instalații aparține societății Montedison, și prezintă o serie de avantaje, și anume randamente ridicate și obținerea de produse stabile. Technimont, compania de inginerie a grupului Montedison, colaborează la realizarea proiectului.

★

Societatea suedeză Boforo Nobel Chematur a semnat cu guvernul iranian un contract în valoare de 500 mil. coroane suedeze (108 mil. dolari) privind ingineria, proiectarea și construirea echipamentului și mașinilor necesare unor fabrici chimice. Între acestea sînt prevăzute instalații pentru fabricarea acidului sulfuric, azotic, acetic, anhidridei acetice, alcoolului etilic etc. Contractul prevede livrarea de instalații auxiliare pentru controlul efluenților gazoși și lichizi, de centrale termice, de cazane cu abur.
Intrarea în funcțiune urmează să aibă loc în anul 1981.

★

Uniunea Sovietică va investi în actualul cincinal aproximativ 3,7 mil. ruble în vederea dezvoltării industriei de clor care va crește pînă în 1980 de la 2,3 la 3 mil. t/an.
Cea mai mare creștere o vor înregistra complexele de la Zima — Siberia și cel de la Usolie, din regiunea Irkuțk.
În prezent, cele mai mari instalații produc 250 000—300 000 t, dar cercetarea și proiectarea au în vedere realizarea unor fabrici care să ajungă la 1 mil. t/an.

★

Societatea Montedison a început de curînd construcția noului complex pentru fabricarea peroxizilor organici de la Spinetta Marengo. Darea în funcțiune se va face în mai multe etape. Prima, care va avea loc la începutul anului viitor, are în vedere instalația de cetonperoxizi, comercializați sub denumirea de „Peroximon K".
Fabrica este astfel proiectată încît să asigure obținerea diferitelor tipuri de produse, și anume „Peroximon F", „Peroximon DC" (dicumilperoxid) în cantități suficiente astfel încît să asigure întregul necesar al Europei.

★

În R. F. Germania, societatea GAF-Hüls Chemical, a început producția, în cadrul complexului de la Marl, a 4,4-butandiolului. Produsul, obținut după procedeul GAF, la capacitatea de 30 000 t/an, se utilizează la fabricarea poliuretanilor speciali, a poliesterilor, a cauciucului și a plastifianților.

Pe aceeaşi platformă a început să producă şi fabrica de formaldehidă, cu capacitatea de 26 000 t/an, aplicînd procedeul Perstorp-Reichhold. Produsul astfel obţinut serveşte ca materie primă la fabricarea 1,4-butandiolului.

★

În Brazilia, la Ducque de Caxias, lîngă Rio de Janeiro, la începutul acestui an, a intrat în funcţiune, la parametrii proiectaţi, instalaţia de stiren care lucrează după procedeul francez Cd F-Chimie/Technip. Probele tehnologice au început la sfîrşitul anului 1977, în trei luni reuşindu-se a se realiza obligaţiile contractuale referitoare la randamente, consumuri specifice şi calitatea produsului.
Conform contractului societatea Technip a asigurat ingineria de bază şi detaliu, precum şi asistenţa tehnică la montaj şi la darea în funcţiune.

★

Societatea Fluor-Nederland construieşte la Veendam — Olanda o instalaţie de oxid de magneziu cu o capacitate anuală de 100 000 t. Nu au fost publicate date în legătură cu tehnologia aplicată.
Investiţiile sînt evaluate la 100 mil. dolari şi urmează să se realizeze pînă la jumătatea anului 1981. Produsul finit se va utiliza la obţinerea magneziului în instalaţia de la Groningen.

★

Societatea Uhde construieşte în Republica Arabă Egipt două instalaţii pentru fabricarea soluţiilor de înălbire pe bază de hipoclorit de sodiu. Aceasta răspunde, conform obligaţiilor contractuale de engineering, livrarea utilajelor, montarea şi darea în funcţiune. Fabricile amplasate la Saida şi El Aouinet, vor produce împreună 6 700 m^3 soluţie de hipoclorit de sodiu, urmînd ca ulterior producţia să se tripleze. Intrarea în funcţiune va avea loc în 1979.

★

În Republica Populară Chineză a intrat în funcţiune, la sfîrşitul anului 1977, după efectuarea probelor de garanţie, prima instalaţie de clorură de vinil de 80 000 t/an după procedeul Hoechst-Goodrich, care foloseşte ca materie primă etilena.
Fabrica a fost construită de firma vest-germană Uhde, care a furnizat engineeringul şi echipamentul, dînd totodată asistenţă tehnică la montaj şi la punerea în funcţiune.
Aceasta este a doua instalaţie chimică livrată de Uhde în Republica Populară Chineză, după ce cu un an înainte a dat în exploatare la Shanghai o fabrică de acetaldehidă.

★

Societatea elveţiană Ingeco Laing International a semnat un contract de colaborare în valoare de 46 mil. cu organizaţia de stat SOM — Irak pentru construirea unui mare complex care să producă clorură de sodiu prin evaporarea solară a apei de mare. Acesta va fi amplasat la Al-Fao, în sudul Irakului, şi va produce anual 600 000 mil. t sare spălată şi 75 000 mil. t sare purificată. Ingeco Laing răspunde de întreaga proiectare, livrarea de utilaje, asistenţă tehnică la montaj şi punere în funcţiune, precum şi de calificarea personalului.

* * *

recenzie

ALEX. CONSTANTINESCU, S. SOCOL, D. C. CRĂCIUN, P. CONSTANTINESCU: **Protecţia anticorosivă în industria extractivă de petrol şi gaze,** Ed. tehnică, Bucureşti, 1978, 349 p.

Lucrarea prezintă rezultatele experienţei practice a autorilor în domeniul combaterii coroziunii din şantierele de petrol şi gaze. După o scurtă redare a mecanismului coroziunii şi a modului de manifestare a acesteia în şantiere, se arată rolul agenţilor chimici şi al unor factori fizici asupra intensităţii proceselor de coroziune, scoţîndu-se în evidenţă efectul turbulenţei, temperaturii şi presiunii fluidelor asupra distrugerilor conductelor, ţevilor de extracţie, prăjinilor de foraj etc. În şantierele de extracţie sînt folosite milioane de metri de material tubular fie prin amplasare în aer liber pe suprafeţe întinse sau în sol la mică adîncime sau la adîncimi de mii de metri. Se descriu şi alte utilaje la care apar frecvent distrugeri cauzate de coroziune, cum sînt pompele, rezervoarele, platformele de foraj pe mare etc. Sînt prezentate procesele de coroziune sub tensiune şi fragilizare prin hidrogen care pot apărea la echipamentele sondelor de mare adîncime, unde pot provoca accidente costisitoare. Se descriu în mod amănunţit metodele de măsurare a vitezelor de coroziune, de detectare a formelor de coroziune structurală şi de determinare a conţinutului de agenţi agresivi, insistîndu-se asupra modului de efectuare a acestora chiar pe şantiere, prin metode adecvate. Aceste informaţii sînt necesare pentru evitarea unor accidente (spargeri de conducte, defectări de pompe ş.a.) pentru alegerea metodelor de protecţie, precum şi pentru stabilirea eficienţei acestora.

După ce se arată posibilităţile de evitare sau de reducere a coroziunii printr-o proiectare judicioasă (evitarea turbulenţei şi aerării, selecţionarea aliajelor, tehnologia îmbinării prin sudură etc.) sau prin aplicarea unor măsuri tehnologice (eliminarea suspensiilor din fluide, micşorarea temperaturilor şi a presiunilor ridicate etc.), se tratează diverse metode de combatere a coroziunii. Dintre acestea, o importanţă deosebită se acordă celor aplicate mai frecvent pe şantiere, şi anume: utilizarea inhibitorilor în ape sărate şi în soluţii acide, a peliculelor protectoare, a materialelor nemetalice şi a protecţiei catodice.
Se prezintă apoi cîteva probleme privind aspectele economice în combaterea coroziunii, dîndu-se şi diverse tabele cu costumele necesare realizării protecţiei interioare a conductelor metalice prin aplicarea de pelicule de ciment aditivat sau de lacuri anticorosive, a tuburilor de azbociment şi de materiale plastice ş.a. În încheiere, sînt prezentate cîteva recomandări privind măsurile de protecţia muncii şi tehnica securităţii la combaterea coroziunii în industria extractivă de ţiţei.
Prin tematica abordată, prin prelucrarea unui bogat material bibliografic, precum şi a observaţiilor din experienţa personală a autorilor, care activează de mulţi ani în acest domeniu, lucrarea poate fi utilă cercetătorilor, proiectanţilor, personalului tehnic care lucrează în industria extractivă de petrol şi gaze. Cartea mai poate fi folosită şi de specialiştii care se ocupă cu studierea şi combaterea coroziunii din alte ramuri industriale.

S. JICHICI

▲ ▲ ▲

din țările socialiste

În anul 1978, pentru industria petrochimică din R. P. Ungară se prevede un indice de creștere de 9,8%, mai mare decît cel mediu al întregii industrii, care este de 6%.

Anul acesta rafinăriile de petrol vor prelucra 10,2 mil. t țiței, majoritatea adus din Uniunea Sovietică.

În ceea ce privește producția petrochimică, pentru acest an se prevede o producție de 240 000 t etilenă și, respectiv, 120 000 t propilenă, ceea ce reprezintă o creștere de 12% față de anul precedent.

În cursul acestui an, se va pune în funcțiune în cadrul complexului petrochimic de la Borsod o nouă instalație de policlorură de vinil, care va permite ca în acest an producția totală de policlorură de vinil să atingă 90 000 t.

Producția de îngrășăminte azotoase va atinge în acest an 654 000 t, iar cea de fibre sintetice — 28 450 t.

În ceea ce privește exportul de produse chimice, acesta va spori substanțial în anul 1978.

Anul acesta, valoarea produselor chimice anorganice destinate exportului în țările capitaliste se prevede a atinge 130 mil. dolari.

Volumul investițiilor acordate industriei chimice în anul 1978 atinge 12 miliarde forinți. În cadrul acestora se vor realiza trei mari instalații, și anume, o nouă unitate de policlorură de vinil la Borsod, o instalație de polipropilenă în cadrul combinatului petrochimic de la Tisza și o rafinărie de petrol cu o capacitate de prelucrare de 3 mil. t țiței/an, amplasată de asemenea pe malurile Tisei.

În cadrul complexului de îngrășăminte chimice de la Kutîna, R. S. F. Iugoslavia, se construiesc o instalație de amoniac, cu o capacitate de producție de 1 350 t/zi, precum și o instalație de uree, cu o capacitate de producție de 1 500 t/zi, ambele funcționînd pe tehnologie Kekog.

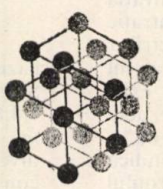
Pe aceeași platformă sînt în curs de construcție, tot cu engineering-ul livrat de compania Kellog și Davy Power Gas, o instalație de acid azotic, cu o capacitate de producție de 450 000 t/an, o instalație de azotat de amoniu, cu o capacitate de producție de 500 t/zi, o instalație de acid sulfuric, cu o capacitate de 1 500 t/zi, o instalație de acid fosforic, cu o capacitate de 500 t/zi, și o instalație pentru fabricarea îngrășămintelor complexe cu o capacitate de producție de 1 050—1 500 t/zi, fosfat monoamoniacal-NPK.

Producția acestui uriaș complex de îngrășăminte chimice va putea acoperi 60% din necesarul de îngrășăminte al R. S. F. Iugoslaviei. Valoarea totală a investițiilor necesare acestui complex este estimată la 650 mil. dolari și se realizează parțial cu credite oferite de Olanda, Anglia și Franța.

★

Între R. S. F. Iugoslavia și R. P. Polonă s-a încheiat recent un acord de cooperare pe baza căruia R. P. Polonă se va specializa în cadrul a 17 grupe de produse, iar Iugoslavia în cadrul a 19 grupe de produse. Schimbul de produse chimice acoperit prin acest acord asigură 75% din volumul total al comerțului de produse chimice dintre aceste două țări, față de 50% cît a fost acoperit pînă în prezent. În cadrul acestui acord Polonia va livra Iugoslaviei caprolactamă, polipropilenă și sulf iar Iugoslavia va livra Poloniei benzină, parafină, xileni și alte produse. Tot în cadrul acestui acord se prevede intensificarea volumului de schimburi de medicamente și produse cosmetice.

Combinatul chimic de la Police, R. P. Polonă, va produce în acest an 470 000 t fosfat de amoniu, 500 000 t superfosfat triplu, precum și 14 000 t bioxid de titan. În acest an producția acestui combinat va prezenta o creștere de 8%, față de realizările anului trecut.



documentare

CHIMIE FIZICĂ, CINETICĂ, CATALIZĂ

Studii ale fenomenelor de nucleaţie care au loc în soluţii apoase suprasaturate cu sulfat de calciu. Se relatează rezultatele unei serii de experienţe menite să delimiteze viteza de nucleaţie, suprasaturarea şi suprafaţa de temperatură a sistemului $CaSO_4 . 2H_2O/H_2O$. Datele au fost obţinute folosind metoda picăturilor cuplată cu formarea in situ a ionilor SO_4^{2-}, în condiţii în care valoarea ds/dt este mai mare în partea iniţială a perioadei de inducţie şi este egală cu zero atunci cînd nucleaţia are loc efectiv. Forma observată a suprafeţei este comparată cu cea sugerată de teoria clasică a nucleaţiei; se comentează diferenţele. Se expun parametrii critici importanţi în teoria clasică a nucleaţiei.

KELLER, D. M., MASSEY, R. E. şi HILEMAN, O. E., Jr., Can. J. Chem. **56**, nr. 6, 15 mart. 1978, p. 831—838.

Presiuni de vapori ale soluţiilor apoase de (Ag,Tl, Cd)NO_3 la 98,5°C. II. Legea lui Henry şi energia liberă în exces. Au fost studiate curbele coeficientului de activitate a apei, γ_w, în funcţie de fracţiunea sa molară, pentru amestecurile $AgNO_3 + TlNO_3 + Cd(NO_3)_2 + H_2O$, la 98,5°C. S-a demonstrat teoretic, pornind de la ecuaţia BET şi s-a verificat experimental, că γ_w poate trece printr-o valoare extremă pentru anumite sisteme. Poziţia unei asemenea extreme în domeniul soluţiilor sărace în apă poate explica apariţia unei legi a lui Henry „practice" într-un interval finit de concentraţie. Curbele energiei libere în exces a sistemului suferă modificări neobişnuite atunci cînd conţinutul de $Cd(NO_3)_2$ al topiturii variază.

ABRAHAM, M. CH. şi ABRAHAM, M., Can. I. Chem., **56**, nr. 5, 1, mart. 1978, p. 635—637.

Constante de echilibru pentru o serie de condensări aldolice simple şi relaţii lineare de energie liberă cu alte reacţii de adiţie carbonilică. Au fost evaluate o serie de constante de echilibru pentru condensările aldolice ale acetaldehidei, acetonei, acetofenonei şi acidului acetic, avînd rolul de nucleofili, iar formaldehida, acetaldehida, benzaldehida, acetona şi acetofenona avînd rolul de acceptori de carbonil. La cele patru valori determinate direct sau indirect cu ajutorul experienţelor s-a putut aduce o completare datorită valorilor calculate pornind de la date termodinamice şi constante de echilibru pentru hidratarea enonelor, precum şi datorită evaluărilor energiilor libere de formare a produselor de reacţie făcute, admiţînd unele reacţii de dismutaţie ipotetice. Comparînd carbonilii nucleofili cu alţi nucleofili care se pot adiţiona la grupări carbonilice, se constată că pot fi încorporaţi în relaţia lineară a energiilor libere a lui Sander şi Jencks, cu valorile γ de 0,45 pentru acetaldehidă, 0,16 pentru acetonă, 0,05 pentru acetofenonă şi 3,56 pentru acidul acetic. Aceste rezultate fac deci posibil să se prevadă constantele de echilibru pentru un mare număr de condensări aldolice, bazîndu-se pe constanta de echilibru, a adiţiei unui nucleofil oarecare la un compus acceptor de carbonil.

GUTHRIE, I. P., Can. J. Chem., **56**, nr. 7, 1 apr. 1978, p. 962—973.

Hidroliza acizilor tioacetic, tiobenzoic şi a trei acizi tiobenzoici substituiţi în acizii percloric şi sulfuric. Vitezele de hidroliză a acizilor tioacetic, tiobenzoic şi a trei acizi tiobenzoici substituiţi cresc cu concentraţia acidului solvent, sulfuric sau percloric, pînă la o concentraţie maximă de 30—40% acid, iar apoi descresc. Parametrii r ai lui Yates-McClelland, ψ ai lui Bunnett-Olsen şi ρ ai lui Hammett, precum şi entropiile de activare sugerează existenţa unui mecanism $A_{Ac}2$ la toate concentraţiile de acid din acest domeniu. La concentraţii de acid de peste 50—60%, vitezele cresc rapid şi aceleaşi criterii mecanistice indică prezenţa unui mecanism $A_{Ac}1$. Diferenţa dintre profilul de viteză-aciditate al acidului tiobenzoic şi cel al tiolbenzoatului de etil poate fi explicată prin reacţia diferită a coeficienţilor de activare din stările lor de tranziţie la o creştere în concentraţia acidului sulfuric.

EDWARD, I. T., WELCH, G. şi WONG, S Can. I· Chem, **56**, nr. 7, 1 apr. 1978, p. 935—940.

Importanţa efectului presiunii asupra reacţiilor la electrozi. III. Procese de echilibru la electrozi de referinţă şi volumul H în Pd. Pentru studiul influenţei presiunii asupra cineticii proceselor de la electrozi (părţile I şi II) trebuia să se dispună de electrozi de referinţă reversibili, utilizabili într-o bombă de înaltă presiune, complet izolată. Electrozii trebuiau să aibă o comportare reversibilă la toate presiunile utilizate în cursul experienţelor, adică, modificările forţei electromotoare cu creşterile şi descreşterile de presiune trebuie să fie reproductibile şi să corespundă respectivelor schimbări de volum în reacţii. Au fost examinate o serie de electrozi de referinţă reversibili pînă la presiuni de circa 2500 bari. S-a constatat că electrozii de referinţă Pd—H/H+ şi Ag, AgCl/Cl^- au o comportare satisfăcătoare la presiuni ridicate; totuşi, electrodul de $Pt,H_2/H^+$ este mai puţin satisfăcător, datorită unor probleme legate de H_2 dizolvat. Rezultatele permit evaluarea volumului Pd—H şi al H sorbit în Pd, împreună cu estimarea volumului molar parţial al H_2 în HCl apos. Datele permit o evaluare a coeficienţilor de presiune ai diferenţelor de potenţial metal-soluţie la electrozi de referinţă individuali. Aceste informaţii sînt necesare pentru interpretarea efectelor presiunii asupra cineticii proceselor de la electrozi.

CONWAY, B. E. şi CURRIE, J. C., Can. J. Chem., **56**, nr. 7, apr. 1978, p. 915—924.

Model de strat de tranziţie a interfeţei oxid-electrolit. Se propune un model pentru interfaţa oxid-electrolit, care ţine cont atît de comportarea Nernstiană a electrodului de oxid (sticlă), cît şi de valorile de capacitate anormale ale unor oxizi; acest model este definit prin schimbările sarcinii de suprafaţă în funcţie de pH. Caracteristica principală a modelului este existenţa unui strat de tranziţie, a cărui grosime este de dimensiuni atomice şi în care se stabileşte un echilibru între oxid şi speciile ionice apoase. Comportarea Nernstiană a electrodului de oxid (sticlă) nu depinde de modelul ales pentru stratul dublu oxid-electrolit; necesită totuşi, ca oxidul să fie conductor. Se înţelege că capacitatea sistemului depinde de structura detaliată a interfeţei.

DIGNAM, M. J., Can. J. Chem., **56**, nr. 5, 1 mart. 1978, p. 595—605.

Termodinamica sistemelor ternare şi multicomponente. Se prezintă o nouă metodă pentru calculul proprietăţilor parţial molare în sisteme ternare şi multicomponente, pe baza proprietăţilor parţial molare ale unui singur component. Sînt deduse formulele de calcul, mai întîi pentru un sistem ternar şi apoi extinse pentru un sistem multicomponent. Aplicarea acestor formule s-a efectuat prin calculul activităţilor în sistemul Sn-Pb-Ag. Datele obţinute sînt comparate cu valori determinate prin alte metode de calcul şi cu valori experimentale. Metoda elaborată conduce la valori mai apropiate de cele experimentale, decît alte metode de calcul. De asemenea, noua metodă necesită un volum mai mic de calcule, fiind mai puţin laborioasă.

CHOU KUO-CHIH, Scientia Sinica (Peking), **21**, nr. 1, ian.-febr. 1978, p. 73—86 (în engl.).

Cinetica şi mecanismul hidrolizei bazice a unor complecşi de trans-dihalogeno(ciclam)rodiu (III). S-a studiat hidroliza bazică a *trans*-$[Rh(ciclam)XY]^+$ (ciclam = 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecan; X^- şi Y^- = Cl^-, Br^- şi I^-) în soluţie apoasă, la concentraţii de OH^- variabile şi la diverse temperaturi. S-a determinat cinetica la o forţă ionică constantă, cu un exces de concentraţie OH^- (raportul minim = 200:1), în aşa fel încît să se obţină constante de

viteză de ordinul-pseudo întîi pentru toate determinările. Toate reacţiile au loc cu menţinerea configuraţiei şi nu s-a găsit nici o izomerizare *trans* în *cis*. Efectul cinetic *trans* al acestor complecşi determinat pornind de la viteze corespunde la $I^- > Br^- > Cl^-$, în timp ce, dacă se pleacă de la $\Delta H^{\neq}$, ordinea este $I^- > Br^- = Cl^-$. Pe bază de $\Delta H^{\neq}$, aceşti complecşi de Rh(III) prezintă un caracter de cinetică de clasa (b). Aceste rezultate privind constantele de viteză şi parametrii de activare pot fi interpretate în termenii unui mecanism S_N1CB. Se compară comportarea acestor complecşi cu cea a altor complecşi analogi.

CHUNG, H. L. şi BOUNSALL, E. J., Can. J. Chem., 56, nr. 5, 1 mart. 1978, p. 709—713.

Un nou catalizator pentru hidrogenarea acizilor graşi şi a gliceridelor. A fost elaborată tehnologia de producere a unui nou catalizator de hidrogenare a acizilor graşi şi ai gliceridelor, format din nichel, compuşi de aluminiu şi magneziu, depuşi pe un suport mineral. Catalizatorul a fost verificat la scară industrială stabilindu-se următoarele condiţii optime de lucru: temperatura 180—200°C; presiunea $2 \pm 0{,}5$ atm; cantitatea de catalizator —0,03% (raportată la conţinutul de nichel).

GRZEJCZYK, S., BERAK, S., POPOWICZ, M. ş.a. Przem. Chem., 57, nr. 4, apr. 1978, p. 174—175.

Starea de oxidare a reniului şi rolul ei în catalizatorii de reformare de tip platină-reniu. Influenţa favorabilă a reniului în catalizatorii bimetalici (Pt-Re) întrebuinţaţi în reformarea catalitică este cunoscută şi aplicată industrial de peste zece ani. Dar legătura dintre starea de oxidare a Re şi rolul său ca promotor al Pt în catalizatorii amintiţi este mai puţin clară. Articolul prezentat îşi propune o expunere a relaţiei menţionate, în lumina datelor existente în literatura de specialitate. S-au evidenţiat două stări de oxidare a Re, în catalizatorii de reformare catalitică, înainte de etapa de hidrogenare a acestora: o fază cristalină tridimensională a Re_2O_7 şi o fază dispersată bidimensională, care conţine Re^{4+}. Reducerea cu hidrogen se pare că determină transformarea Re_2O_7 în Re metalic, în timp ce Re^{4+} îşi menţine starea de oxidare. Pare probabilă formarea unui aliaj Pt-Re, dar cu menţinerea în stare de oxidare de Re^{4+}, din faza bidimensională. Totuşi, activitatea catalizatorilor amintiţi nu este încă lămurită şi rolul Re este explicat cel puţin prin două efecte: formarea unui aliaj cu Pt şi o dispersare mai favorabilă a Pt.

BURCH, R., Plat. Met. Rev., 22, nr. 2, apr. 1978, p. 57—60.

AGENŢI ACTIVI DE SUPRAFAŢĂ

Cercetări privind variaţia viscozităţii suspensiilor de detergenţi, avînd în vedere îndeosebi influenţa tensidelor. Viscozitatea suspensiilor, care creşte considerabil pe măsura descreşterii conţinutului de apă, constituie un factor important în optimizarea costurilor de producţie a detergenţilor în formă de pulbere, prin metoda aerosolurilor la cald. Dacă producătorul reuşeşte să reducă conţinutul de apă al suspensiilor cu numai cîteva procente, dar fără o creştere a viscozităţii, se pot realiza importante economii de energie sau de creştere a capacităţii în instalaţiile industriale. Acest deziderat nu poate fi atins numai prin metodele ingineriei chimice, ci trebuie intervenit şi prin optimizarea compoziţiei suspensiilor, în măsura în care o permite efectul lor de spălare. Articolul tratează influenţa fracţiunii de substanţe tensioactive a pulberii de detergent asupra viscozităţii suspensiei. Influenţa tipului de fosfat asupra viscozităţii suspensiei nu este examinată. Modelele luate ca bază sînt două formule brute de detergenţi cu compoziţia utilizată în mod normal în R.F.G. adică avînd sulfonaţi, săpun şi tenside neionice.

HOFFMANN H., HOHLFELD ,G. şi OUACK, J. M., Seifen-Öle-Fette-Wachse, **104**, nr. 8, 24, mai 1978, p. 209—212.

INGINERIE CHIMICĂ

O nouă metodă de conducere a proceselor în regim dinamic spumant. Procesele de schimb de masă şi de căldură în sistemele binare gaz—lichid pot fi realizate deosebit de energic în condiţiile dinamice de spumare, spuma formîndu-se datorită unor şicane speciale, în urma utilizării energiei cinetice a gazului. Se propun o metodă şi aparatura adecvată realizării unui astfel de regim, caracterizate prin fluxul în echicurent al componentelor sistemului. În aparatura construită pe principiul descris se simplifică modul de lucru. Este posibilă schimbarea gradului de încărcare a aparatului în limite foarte largi.

BISTRON, S., SARRÉ, P. şi SZYMONIK, B., Chemik (R.P.P.) 31, nr. 3, mart. 1978, p. 81—83.

Proiectarea reactoarelor de cracare catalitică cu ajutorul computerelor. Se prezintă unele exemple în care multe dintre variabilele de proiectare ale procesului de cracare catalitică în strat fluidizat pot fi determinate rapid şi exact printr-un program pe calculator. Programul asigură proiectarea celor mai importante părţi ale secţiilor de reacţie şi de regenerare şi efectuează un calcul estimativ al necesităţilor de îndepărtare a căldurii şi al diametrului coloanei principale de fracţionare. Alte programe sînt disponibile pentru stabilirea exactă a dimensiunilor şi parametrilor coloanei de fracţionare. Pentru ilustrarea aplicării programului şi pentru a arăta influenţa variabilelor de intrare asupra dimensiunilor aparaturii, s-au efectuat exemplificări pentru şase cazuri. Sînt prezentate şi comentate în amănunt rezultatele obţinute.

EWELL, R. B. şi GADMER, G., Hydrocarbon Processing, 57, nr. 4, apr, 1978, p. 125—134.

Aparat cu coloană pentru cristalizare fracţionată. A fost construit un nou tip de aparat pentru cristalizare fracţionată. Aparatul este format din şase coloane, în interiorul cărora se rotesc spirale din cupru, puse în mişcare de un ax comun. La bază, coloanele sînt fixate pe o placă de cupru încălzită cu ajutorul unor rezistenţe electrice. Colectarea produsului cristalizat se face pe la partea inferioară a coloanelor printr-o închidere cu baionetă.

JAKUBEZYK, M. şi RABCZUK, A., Chemik (R.P.P.), 31, nr. 3, mart. 1978, p. 84—85.

COROZIUNE

Despre mecanismul coroziunii în apa de mare a straturilor protectoare de zinc aplicate prin imersiune la cald. Interpretarea matematic-statistică a unui mare număr de rezultate experimentale efectuate pe plăci zincate, care se roteau în apă marină sintetică, precum şi a unor încercări de durată, în condiţii naturale, a dus la stabilirea unei funcţii de siguranţă statistică, exprimînd decurgerea coroziunii. În faza iniţială a coroziunii are loc o coroziune selectivă a fazei celei mai puţin nobile a stratului protector (zinc pur). Cristalele crescute fascicular pe suprafeţe rugoase de oţel se desprind în cursul fazei staţionare a coroziunii, după dizolvarea intercristalină a zincului pur (faza η), care le înconjoară (aşa-numita curgere a zincului). Structura şi, odată cu aceasta, comportarea la coroziune depind de rugozitatea suprafeţei suportului zincat. Suprafeţele de oţel rugoase necesită structuri cu o viteză de coroziune iniţială mică şi o viteză de coroziune staţionară ridicată, şi invers. Dependenţa de structură a comportării la coroziune este confirmată şi prin măsurători de potenţial.

BÖHM, D., Korrosion, 9, nr. 3, 1978, p. 135—147.

Influenţa hidrazinei asupra sistemului fier-apă. Efectul favorabil al hidrazinei în sistemul fier/apă/oxigen se manifestă prin următoarele aspecte:

hidrazina accelerează oxidarea hidroxidului feros cu oxigen molecular, ceea ce este de mare importanţă, deoarece oxidarea trebuie să decurgă chiar la limita dintre faze, dacă se urmăreşte formarea unui strat pasivant; structura hidrazinei are un efect determinant asupra produselor de oxidare, favorizînd apariţia de gama-FeOOH necesar formării de magnetită; fiind un agent reducător, deplasează echilibrul redox, chiar în prezenţa oxidantului aflat în exces faţă de fier, în sensul raporturilor de concentraţie favorabile formării de magnetită; caracteristica de a duce la formarea de magnetită nu este pierdută de hidrazină nici în prezenţa impurităţilor provenite din sărurile conţinute în apă, cu condiţia ca raportul dintre concentraţia de hidrazină şi conţinutul de sare să nu depăşească anumite limite.

BOHNSACK, G., Korröziös Figyelö, **18**, nr. 2, 1978, p. 45—51.

Rezistenţa la coroziune a materialelor de construcţie folosite în instalaţiile pentru îngrăşăminte lichide. S-a studiat rezistenţa la coroziune a unor materiale de construcţie folosite în instalaţiile pentru producerea îngrăşămintelor lichide azot-fosfor 10—34—0, care conţin fosfaţi de amoniu condensaţi. S-au testat o serie de oţeluri austenitice inoxidabile speciale, aliate cu Cr, Ni, Mn, Mo, în mediu de H_3PO_4 termic şi de extracţie, precum şi în H_3PO_4 parţial neutralizat cu amoniac, la diferite concentraţii şi temperaturi. De asemenea s-a testat rezistenţa la coroziune a oţelurilor carbon obişnuite, în îngrăşămintele lichide N—P 10—34—0 şi 8—24—0.

NADWORNIK, R., TEREN J. şi HUTAR, E., Chem. Prům., **28**, nr.2, febr. 1978, p. 57—62.

CHIMIE ANORGANICĂ

Derivaţi coordinativi cu perclorat şi difluorofosfat ai carbonilului de mangan. Complecşii $Mn(CO)_5(OClO_3)$ şi $Mn(CO)_3L_2(OClO_3)$, (L_2 = bpy; bpy = =2,2'-bipiridil) se formează prin reacţii de extragere cu $AgClO_4$ din complecşii bromuraţi corespunzători în diclormetan. Complecşii cu perclorat au fost caracterizaţi prin spectrele în IR şi prin spectroscopie de masă. Suferă cu uşurinţă reacţii de substituţie, în care grupa perclorat este înlocuită prin ioni de halogen (X^- = Cl, Br, I), fosfine PR_3 (R = Ph, *p*-tolil, *m*-tolil, dpe (= etan-1,2-diilbis (difenilfosfină) 1,2-bis(difenilfosfino)-etan), dpm(= metilenbis(difenilfosfină) = bis(difenilfosfino)metan) sau molecule de solvent (MeCN, PhCN, MeOH, Me_2CO, py(=piridină)). Reacţiile cu ionul de F^- dau $Mn(CO)_3F_3$, alături de alte produse de descompunere.Dacă $Mn(CO)_5X$ şi $Mn(CO)_3L_2X$ (X=Br) reacţionează cu $AgPF_6$ în diclormetan, are loc o hidroliză a ionului PF_6^-, dînd naştere la complecşii difluorofosfatici corespunzători ($X = PO_2F_2^-$), care au fost caracterizaţi prin spectrele IR, ^{19}F RMN şi spectroscopie de masă. Sînt destul de stabili la temperaturi joase, dar se descompun la temperatura camerei. Grupa difluorofosfat este mai inertă decît cea de perclorat, viteza de substituţie descrescînd în ordinea $CO \approx PPh_3 > bpy > P(OPh)_3$.

WIMMER, F. L. şi SNOW, M. R., Aust. J. Chem., **31**, nr. 2, febr. 1978 p.267—278.

Sinteza şi structura complecşilor 4-metilpiridinici ai hexafluorofosfatului şi hexafluoroarsenatului de cobalt(II) şi de nichel(II). S-au preparat complecşii $M(4mepi)_4A_2$ şi $M(H_2O)_8(4mepi)_8A_2$ (unde M este Ni sau Co, iar A este PF_6 sau AsF_6) şi s-au studiat spectrele lor electronice şi proprietăţile lor magnetice. Se prezintă un raport preliminar privind studiile de difracţie de raze X pe monocristale de $Ni(H_2O)_2$ $(4mepi)_8(PF_6)_2$, $Co(H_2O)_2(4mepi)_8$ $(PF_6)_2$ şi $Co(4mepi)_4(PF_6)_2$. Toţi aceşti complecşi au structuri implicînd cationi complecşi şi anioni necoordinaţi, care sînt în concordanţă cu faptul că PF_6^- şi AsF_6^- sînt liganzi extrem de slabi. Cationii identificaţi şi caracterizaţi sînt ionul tetraedric aplatizat $[Co(4mepi)_4]^{2+}$, ionul plan pătratic $[NI(4mepi)_4]^+$ şi ionul tetragonal în $[Co(4mepi)_4((4mepi)_2H_2O)_2]^{2+}$ şi $[Ni(4mepi)_4((4mepi)_2H_2O)_2]^{2+}$. S-a constatat că este imposibil să se distingă forţa cîmpului de ligand a 4-metilpiridinei de cea a piridinei în aceşti complecşi. Se redau spectrele în i.r. şi se sugerează criterii pentru a determina prezenţa anionilor necoordinaţi în complecşii PF_6^- şi AsF_6^-.

MORRISON, R. M. şi THOMPSON, R. C., Can. J. Chem., **56**, nr. 7 apr. 1978, p. 985—991.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Determinarea conversiei în procesul Claus din proprietăţile catalizatorului. Activitatea catalizatorului (sau conversia pe care acesta o asigură) poate fi exprimată, în acest caz, prin termeni care se obţin din două proprietăţi ale catalizatorului: aria suprafeţei sale şi conţinutul în sulfat. S-au dedus astfel ecuaţii ale activităţii catalizatorilor pentru două tipuri de catalizatori întrebuinţaţi în procedeul Claus (S-201 şi S-501). Probele de catalizator pe care se fac determinările experimentale au fost alese reprezentative. Rezultatele obţinute sînt prezentate în grafice în care se înregistrează conversia pentru H_2S în funcţie de suprafaţa specifică (m^2/g) şi de % de sulfat din catalizator, pentru cei doi catalizatori, la temperatura de 275°C. Se fac comparaţii între rezultatele unor determinări de conversie experimentală şi conversia calculată.

PEARSON, J. M., Hydrocarbon Processing, **57**, nr. 4, apr. 1978, p. 99—103.

Economisirea energiei în instalaţiile de fabricare a amoniacului. Sînt analizate unele posibilităţi de economisire a energiei în instalaţiile de amoniac, pentru care hidrogenul se fabrică prin reformarea hidrocarburilor cu vapori de apă. Consumatorii majori de energie în aceste instalaţii sînt turbinele cu abur, care acţionează compresoarele: compresorul de aer, compresorul de gaz de sinteză (inclusiv recircularea gazului de sinteză) şi compresorul pentru sistemul de refrigerare. Se propun modificări care determină eliminarea oricărei cantităţi de combustibil suplimentar. Sînt discutate trei variante care nu modifică esenţial procesul convenţional, iar analiza economică pentru fiecare arată o substanţială reducere a cantităţii de combustibil, care, în final se exprimă în economii de 1 000 000 pînă la 3 000 000 $/an, în cazul instalaţiei analizate.

BOGART, M. J. P., Hydrocarbon Processing, **57**, nr. 4, apr. 1978, p. 145—151.

Proiectarea tehnologică a absorbţiei selective a hidrogenului sulfurat. Absorbţia selectivă a hidrogenului sulfurat din amestecurile de gaze ce conţin şi bioxid de carbon are un rol important în tehnologia de tratare a gazelor. O instalaţie Claus necesită o materie primă care conţine minimum 25% H_2S şi ea funcţionează mult mai eficient atunci cînd concentraţia H_2S este mai ridicată. Pe baza aspectelor teoretice sînt deduse ecuaţiile de proiectare tehnologică, ai căror parametrii s-au obţinut prin experimentări într-o coloană de absorbţie cu un diametru de 45 cm. Selectivitatea cu care se absoarbe hidrogenul sulfurat depinde în mai mare măsură de factori cinetici decît de relaţiile de echilibru. Pentru absorbţia simultană a hidrogenului sulfurat şi a bioxidului de carbon s-a aplicat un program rezolvat pe calculator. Experimentările s-au extins la scară pilot.

OUWERKERK, C., Hydrocarbon Processing, **57**, nr. 4, apr. 1978, p. 89—94.

Concentrarea soluţiilor diluate de acid sulfuric în condiţii industriale. Instalaţiile industriale pentru concentrarea acidului sulfuric pot fi clasificate în două categorii: instalaţii în care concentrarea se face pînă la 70% H_2SO_4 şi instalaţii cu concentrare pînă la 60% H_2SO_4. Pentru realizarea ambelor tipuri de instalaţii se folosesc aparate cu încălzire indirectă cu abur, realizată prin pereţii reactoarelor, precum şi aparate cu încălzire directă. Se dau

schemele unor instalaţii moderne de concentrare a H_2SO_4, indicate în special pentru valorificarea H_2SO_4 rezidual din industria TiO_2. Sînt prezentate metodele de desulfurare a gazelor de coş. Se propune schema unui nou tip de aparat de concentrare a H_2SO_4, elaborat în R.P. Polonia.

CHWALIBÓG, H. şi PLASKURA, W., Chemik (R.P.P.), 31, nr. 2, febr. 1978,, p. 48—51.

Utilizarea dializei pentru concentrarea soluţiilor de sulfat de potasiu. S-a cercetat posibilitatea valorificării prafurilor volatile din industria cimentului, reţinute pe filtre electrice. Întrucît acestea conţin circa 2,7% K, constituind o sursă, nevalorificată pînă în prezent, de compuşi de potasiu. A fost elaborată o tehnologie în vederea valorificării complexe a acestor prafuri, bazată pe concentrarea prin dializă a soluţiilor diluate de sulfat de potasiu, obţinute prin solubilizarea prafurilor.
Se obţin soluţii cu circa 70 gK^+/l, care pot servi pentru obţinerea îngrăşămintelor potasice sau a produselor furajere.

SZETELA, M., MANCZAK, I. şi TRZEPIERCZYNSKA, I., Przem. Chem., 57, nr. 3, mart. 1978, p. 142.

ÎNGRĂŞĂMINTE CHIMICE

Procedeu fără deşeuri de producere concomitentă a îngrăşămintelor complexe de tip NPK, a fosfaţilor furajeri şi a calcarului utilizabil ca îngrăşămînt. Se dă schema de principiu a unui nou procedeu complex, prin care se produc concomitent îngrăşăminte de tipul NPK, fosfaţi furajeri şi calcar îngrăşămînt. Procedeul se bazează prin corelarea într-un flux tehnologic complet închis a următoarelor noduri tehnologice: descompunerea materiei prime fosfatice; obţinerea fosfaţilor furajeri sau a acidului fosforic pur; obţinerea îngrăşămintelor complexe de tipul NPK; obţinerea calcarului îngrăşămînt. Metoda se caracterizează printr-un randament global de extracţie a P_2O_5 de circa 96% şi prin eliminarea din producţia îngrăşămintelor NPK a fabricării ureei sau a azotatului de amoniu, drept factori regulatori ai conţinutului de azot. Este rezolvată total problema fosfogipsului deşeu şi se scade consumul de H_2SO_4 cu 25%.

SCHROEDER, J., GORECKI, H. şi SYNOWIEC, J., Przem. Chem., 57, nr. 3, mart. 1978, p. 107—109.

CHIMIE ORGANICĂ

Studiul influenţei bioxidului de sulf asupra desfăşurării procesului de oxidare a cumenului pînă la hidroperoxid de cumen. S-au efectuat cercetări asupra procesului de oxidare a cumenului în fază lichidă cu oxigen molecular conţinînd mici cantităţi de SO_2 (2—57 p.p.m., în volume). Prezenţa SO_2 în amestecul de reacţie în timpul oxidării cumenului provoacă inhibarea procesului şi descompunerea hidroperoxidului de cumen. Influenţa dăunătoare a SO_2 poate fi eliminată efectuînd oxidarea cumenului în prezenţa unei soluţii de NaOH.

KULICKI, Z., STEC, Z. şi ZAWADIAK, J., Przem. Chem., 57, nr. 3, mart. 1978, p. 124—125.

Răşini bifuncţionalizate. Aplicaţii la sinteza sex-atractanţilor la insecte. S-a utilizat un copolimer divinilbenzen-stiren reticulat în proporţie de 2% şi încorporînd grupe de clorură de benzoil pentru a proteja unul din hidroxilii diolului simetric 1,10-decandiol. Graţie acestui sistem s-a preparat eterul monotritilat corespunzător şi *cis*-10-tetradecenă-1-olul, acesta din urmă printr-o reacţie Wittig dintre o ilură legată la polimer şi o aldehidă în soluţie. S-au preparat o serie de răşini bifuncţionale conţinînd alcooli tritilici situaţi în apropierea grupelor de acid benzoic, aceste răşini speciale fiind preparate în vederea sintezei diolilor legaţi de polimer atît printr-o legătură de eter tritilic, cît şi printr-una de benzoat. S-a stabilit că aceşti polimeri leagă 1,10-decandiolul numai la un capăt. Polimerii conţinînd în acelaşi timp grupe de alcool tritilic şi de acid benzoic la întîmplare sau polimerii conţinînd grupe de alcool tritilic situate apropiat duc la amestecuri de dioli mono- şi dublu-protejaţi.

FYLES, T. M. şi LEZNOFF, C. C., Can. J. Chem., 56, nr. 7, 1 apr. 1978, p. 1031—1041.

Structura cristalină şi moleculară a tetrafluoroboratului de (4-dietilaminofenil)diazeniltrifenilfosfoniu. Compusul acesta cristalizează în grupa spaţială $P2_1/c$ cu 4 formule stoechiometrice într-o celulă cu dimensiunile a = 10,146(6) Åb = 10,593(4) (Åc = 26,31(1) (Å, β = 103,14 (3)°. Utilizînd 1496 reflexii observate (I = 2,3 σ(I) în domeniul 0° < 20 < 40° măsurate cu un difractometru automat Picker FACS-1 cu radiaţia Mo—Kα, structura a fost rezolvată (adiţie simbolică) şi rafinată (metoda celor mai mici pătrate, matrice completă) pînă la o valoare finală R = = 0,062 (R_w = 0,058) incluzînd toţi atomii de hidrogen şi toţi atomii care nu sînt de hidrogen şi posedînd parametri termici anizotropici. Dimensiunile în interiorul cationului sînt în concordanţă cu o structură electronică delocalizată, care este intermediară între formulările de valenţă implicînd structuri benzenoide sau chinonoide pentru fragmentul (4-dietilaminofenil)diazenil. Cîteva lungimi de legături mai importante sînt: N3—C22 1,336(7) Å N2—C19 1,356(7) Å, N1—N2 4,308(6) Å şi P—N1 1,648(5) Å.

EINSTEIN, F. W. B., SUTTON, D. şi VOGEL, P. L., Can. J. Chem., 56, nr. 7, 1 apr. 1978, p. 891—895.

Sinteza acizilor arilfosfonici şi fosfinici *o*-aminosubstituiţi. Acizii arilfosfonici şi fosfinici *o*-aminosubstituiţi sînt compuşi de bază pentru prepararea unei serii de reactivi de complexare, utilizaţi în chimia analitică. În vederea găsirii unei metode optime de sinteză s-au cercetat metodele de obţinere ale compuşilor arătaţi. S-a stabilit că prin reducerea dialchil-*o*-nitrofenilfosfonaţilor şi alchil-*o*-nitrofenilarilfosfinaţilor cu hidrat de hidrazină, în prezenţa nichelului Raney, are loc o reacţie de dealchilare a compuşilor iniţiali, în urma căreia se formează sărurile monoalchil-*o*-aminofenilfosfonaţilor şi ale acizilor *o*-aminofenilarilfosfinici. Prin hidroliza alchil-*o*-aminofenilfosfonaţilor s-a obţinut acidul *o*-aminofenilfosfonic. Se dau reţelele de lucru pentru obţinerea unui mare număr de compuşi de tipul arătat.

DOLJNIKOVA, E. N., TVETKOV, E. N., PETROVA, G. S., POPONOVA, R. V. şi JADANOV, B. V., J. Obscei Him., 48, nr. 3, mart. 1978, p. 525—531.

COLORANŢI

Separarea cromatografică a coloranţilor xantenici. A fost pusă la punct o nouă metodă pentru separarea coloranţilor xantenici, bazată pe cromatografie pe strat subţire, folosind drept solvent monoclorbenzenul, acetatul de etil şi acidul acetic. Prin metoda propusă se pot separa rapid: rodamina D, fluoresceina, eozina, eritrozina şi roşu de Bengal.

MALKUS, Z., Chem. Prům. 28, nr. 3, febr. 1978, p. 84—85.

Sinteza şi studiul izomeriei pigmenţilor derivaţi ai α — şi ß-aminoantrachinonei. Prin acilarea α-şi ß-aminoantrachinonei cu ajutorul clorurilor coloranţilor monoazoici acizi, derivaţi ai acidului 3-hidroxi-2-naftoic, s-a obţinut o grupă de coloranţi monoazoici condensaţi, izomeri, care conţineau în moleculă una sau două grupe amidice. Pe baza determinărilor de stabilitate şi prin analiză spectrală, s-a stabilit dependenţa între caracteristicile practice ale pigmenţilor derivaţi ai monoaminoantrachinonei şi locul de substituire al grupei acilaminice în scheletul antrachinonei.

KRASKA, J. şi KRODKIEWSKA, I., Przem. Chem., 57, nr. 4, apr. 1978, p. 178—180.

CHIMIE ANALITICĂ

Tuburi indicatoare pentru identificarea tetracloretilenei în aer. A fost pusă la punct construcţia unor tuburi indicatoare pentru identificarea rapidă a concentraţiei maxime admisibile a tetracloretilenei în aer. Tuburile funcţionează pe principiul oxidării tetracloretilenei existente în aerul introdus în tub, urmată de reacţia dintre clorul degajat şi *o*-tolidină, folosită drept indicator. Construcţia tuburilor este simplă, metoda elaborată putînd fi aplicată în industria textilă şi spălătorii.

WITEKOWA, S., IGNACZAK, W. şi KAMINSKI, W., Przem. Chem., **57**, nr. 4, apr. 1978. p, 195—197.

Determinarea unor adaosuri în cauciuc. În manufactura unor obiecte din cauciuc, se adaugă uleiuri minerale, di-*n*-butiftalat şi sau di-*i*-butilftalat, în care au fost dizolvaţi ß-naftol şi colorantul „Oil Blue 9013-B". Se descriu metode simple şi precise pentru analiza cantitativă a substanţelor menţionate. Pentru ß-naftol se utilizează o metodă spectrofotometrică în U.V.; coloranţii se determină, de asemenea pe cale spectrofotometrică, iar ftalaţii prin cromatografie. În fiecare caz se descrie pe larg procedura de lucru, se dau relaţiile de calcul şi se prezintă eroarea determinării.

CAVAZZANA, O. şi PISATURO, C., La Revista dei Combustibil **32**, nr. 1, ian. 1978, p. 8—12.

DIVERSE

Eficienţa utilizării energiei reziduale în industria chimică. Se propune o metodă generalizată de calcul pentru evaluarea valorii energiei reziduale în industria chimică, precum şi o metodă de calcul a preţului de cost unitar al energiei înlocuite. Sînt date exemple de aplicare a metodelor de calcul propuse pentru cazul valorificării entalpiei fizice a gazelor de ardere în recuperatoare, pentru producerea apei calde sau a aburului cu ajutorul căldurii reziduale, exemple de valorificare a energiei chimice deşeu şi de utilizare a vaporilor comprimaţi.

SZARGUT, J. şi KOZIOL, J., Chemik (R.P.P.). **31**, nr. 3, mart. 1978, p. 65—70.

Gazul natural sintetic din petrol şi din cărbuni. Sînt prezentate tehnologiile existente pentru producerea de gaz natural sintetic din benzină, reziduuri grele şi cărbuni. Aceste tehnologii se referă la procesele: procesul catalitic pentru obţinere de gaz bogat (din benzină), oxidarea parţială (pentru reziduuri) şi gazificarea cărbunilor prin procedeul Lurgi, sub presiune. Sînt expuse principiile tehnologiilor şi se prezintă în detaliu procesele de reformare cu vapori de apă şi de gazificare. Rezultatele obţinute în instalaţii industriale şi semiindustriale sînt prezentate în scopul ilustrării cerinţelor sintezei metanului din materiile prime expuse.

MÜLLER, W. D., MÖLLER, F. W. şi JOCKEL. H., Erdoel-Erdgas-Zeitschrift, **94**, nr. 3, mart. 1978, p. 76—84.

Compoziţia chimică şi izotopică a petrolului brut din bazinul subalpin din partea de sud a Germaniei. Petrolurile brute produse din zăcămintele din Triasic şi Terţiar ale bazelor subalpine au o compoziţie chimică similară, fiind bogate în hidrocarburi saturate în care se remarcă un conţinut ridicat de *n*-parafine. Însă, în privinţa compoziţiei izotopice, (^{12}C) există diferenţe semnificative. De asemenea, fracţiunile grele provenite din aceste ţiţeiuri, arată diferenţă în concentraţia de 13C. Cele două familii de petroluri brute sînt considerate ca provenind din surse diferite. Concentraţiile diferite de ^{13}C nu pot fi explicate numai prin biodegradări şi spălări cu apă.

SCHOELL, M., Erdoel-Erdgas-Zeitschrift, **94**, nr. 4, apr. 1978, p. 119—125.

Efectul hidrocarburilor solvite asupra mobilităţilor electronilor în xenon lichid. S-au adăugat etilenă, propenă, *cis*-butenă-2, *trans*-butenă-2, etan, propan şi *n*-butan la xenon, la 168 şi 192 K. La concentraţii de pînă la 4% molare, electronii sînt dispersaţi de cîte o moleculă de hidrocarbură. S-a utilizat un model de fază gazoasă pentru a evalua secţiunea eficace a dispersării. Valorile pentru electronii termici, exprimaţi în $Å_3$, sînt: etan, 2,7; propan, 4,6; *n*-butan 7,2; etilenă, 4,7; propenă, 5,4; *cis*-butenă-2, 7,4; *trans*-butenă-2, 9,4. În cazurile cînd este posibil să se facă o compozimîk mnh mjizutr ;; bil să se facă o comparaţie, secţiunile eficace de dispersare a hidrocarburilor dizolvate în xenon lichid sînt aproximativ o jumătate din cele în fază gazoasă. Mobilitatea electronilor în xenon pur descreşte cu creşterea intensităţii cîmpului electric, datorită încălzirii electronilor de către cîmp. Adăugarea unor cantităţi mici de hidrocarburi măreşte mobilitatea în cîmpuri înalte, de aproximativ 8 ori, prin adăugare de 4% etilenă, propenă sau *cis*-butenă-2, la 23,4 kV/cm şi 192 K. Secţiunile eficace de dispersare a hidrocarburilor sînt de aproximativ 100 ori mai mari decît secţiunea eficace a xenonului lichid; ciocnirile cu hidrocarburile tind să împiedice încălzirea electronilor. Electronii încep să formeze stări localizate în condiţii conţinînd aproximativ 10% molari hidrocarbură sau 20% molare în cazul etanului. Mobilitatea descreşte aproximativ exponenţial cu concentraţia peste aceste valori limită. Valorile μ_0 pentru aceste regiuni exponenţiale reflectă diferiţii coeficienţi de dispersare a hidrocarburilor: $\mu = \mu_0 \exp. (-E\mu/RT)$. Valorile lui $E\mu$ cresc cu mărimea moleculelor în serii şi sînt mai mari pentru alchene decît pentru alcani. În cazul hidrocarburilor cu C_2 şi C_3, $E\mu$ creşte liniar cu fracţiunea molară a hidrocarburii. *Cis*-butena-2 manifestă o comportare anormală, aşa cum s-a găsit anterior pentru electroni în lichidul pur.

KIMURA, T. şi FREEMAN, G. R., Can. J. Chem., **56**, nr. 6, 15 mart., 1978, p. 756—763.

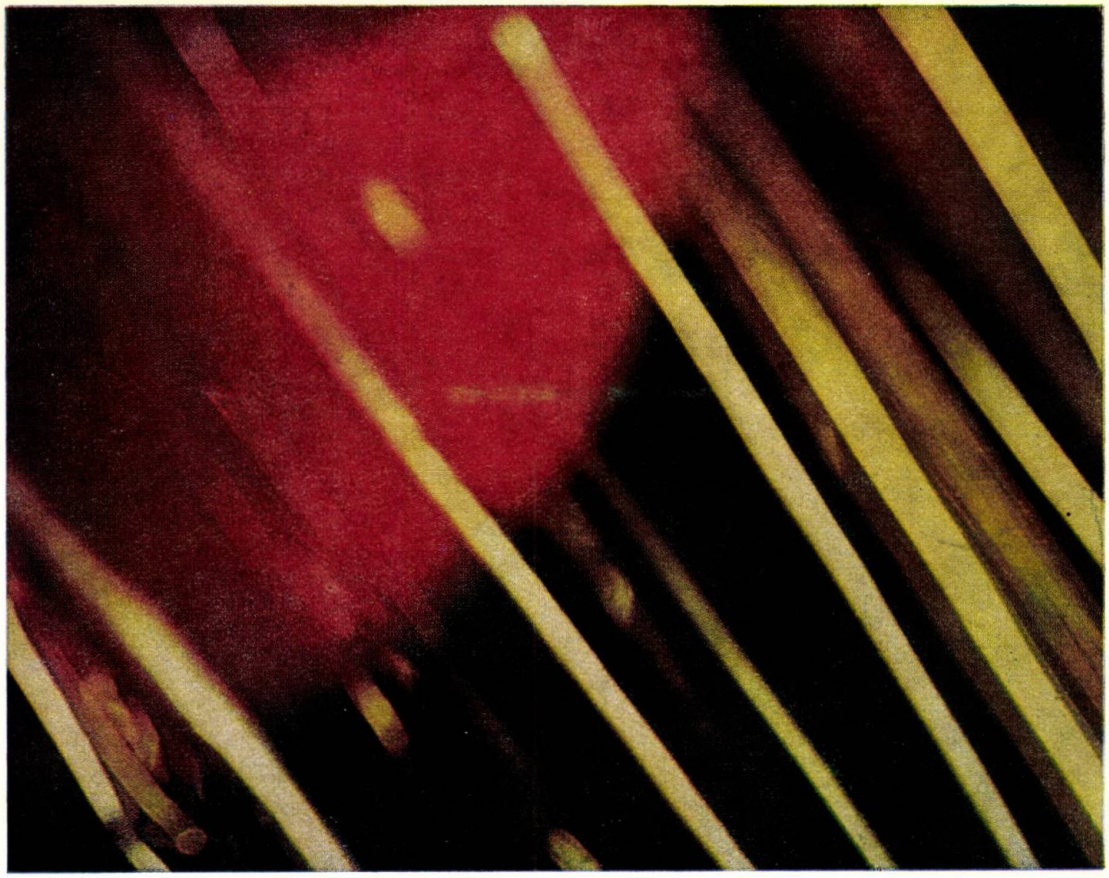
INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
OFICIUL DE INFORMARE DOCUMENTARĂ PENTRU INDUSTRIA CHIMICĂ

REVISTA DE CHIMIE
Calea Plevnei 139, telefon 49.22.60, CP 2010, Bucureşti, Sectorul VII

Editor şi administrator: I.P.A.C. — Bucureşti, str. Bosianu 27—29, sectorul V; telefon 15 25 80 sau 49 65 80 int. 148; cont virament 30.14.5.03.40. BN R.S.R, filiala sectorului 1; abonamente şi comenzi de publicitate se primesc pe adresa editurii; de vînzare la librăriile din ţară; preţul unui exemplar: 8 lei. Cititorii din străinătate se pot abona prin ILEXIM, Departamentul export-import presă, P.O. Box 136—137. Telex 11226, str. 13 Decembrie nr. 3, Bucureşti, România. Taxele poştale achitate anticipat conform aprobării DGPTc 137/10567/1977.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică,,. Calea Şerban Vodă nr. 133—135, Bucureşti

Index 44304



ROMANIAN TYRES

"VICTORIA" and "DANUBIANA" trade-marks:

- conventional tyres for motor-cars
- radial tyres for motor-cars, textile/textile, textile/metal and with metalic cord
- conventional tyres for trucks
- radial tyres for trucks, textile/metal, all steel and with metalic breaker
- diagonal tyres for trucks
- tyres for trucks and agricultural machines
- tyres for plant transport means

The products are exported through

DANUBIANA

ENTERPRISE FOR FOREIGN TRADE

202 A, Splaiul Independenței • Bucharest — ROMANIA
Telephone: 49 50 10, 49 50 60; Telex: 11489. 11748, 11842, 10074 DANAZ-R; P.O.B.: 3915

CHEMIE-EXPORT-IMPORT

UN PARTENER COMERCIAL DE ÎNCREDERE

Iată ideea dominantă care determină cercetarea, producția și intensitatea exportului nostru

Ceara montană ROMONTA® — una din cele mai însemnate ceruri montane. Un luciu-oglindă, o excelentă capacitate de alunecare, capacitate de izolare electrică, precum și o foarte bună stabilitate chimică — iată numai cîteva din calitățile produsului ROMONTA®. ROMONTA® se utilizează cu succes: ● la producția hîrtiei-carbon (inclusiv a celei cu o singură față) și a hîrtiei-anilină de calitate superioară ● la fabricarea diferitelor substanțe de curățat, în special a cremei de ghete, a cerurilor de parchet, precum și a pastelor de șlefuire și lustruire (inclusiv a celor de lustruit sobe și mobilă), a cerii pentru schiuri ● ca adaos destinat sporirii rezistenței betoanelor (2—3% din ROMONTA® face betonul indestructibil) ● la fabricarea formelor de turnare de precizie din ceară, la fabricarea lubrifianților, impregnarea țesăturilor etc. — toate acestea deoarece ROMONTA® reprezintă baza ideală pentru orice model din ceară, avînd o contracție surprinzător de mică, un conținut scăzut de cenușă, ușoară îndepărtare de pe formă (prin topire), precum și rezistență mecanică ● la fabricarea panourilor mari pentru construcții ROMONTA® constituie o componentă ideală pentru emulsiile cofrajelor de beton ● la fabricarea asfaltului bituminos pentru o mai bună aderență la criblură, ROMONTA® avînd o bună rezistență chimică și o rezistență termică ridicată.

CHEMIE—EXPORT—IMPORT

DDR — 1055 Berlin,
Storkower Str. 133
Telex: 112 171 ahbc dd
Deutsche Demokratische
Republik

Vă așteptăm la ediția
Tîrgului de la Leipzig
în incinta tîrgului
(clădirea de lîngă
hala 1 și Dresdner
Hof, et. 4)

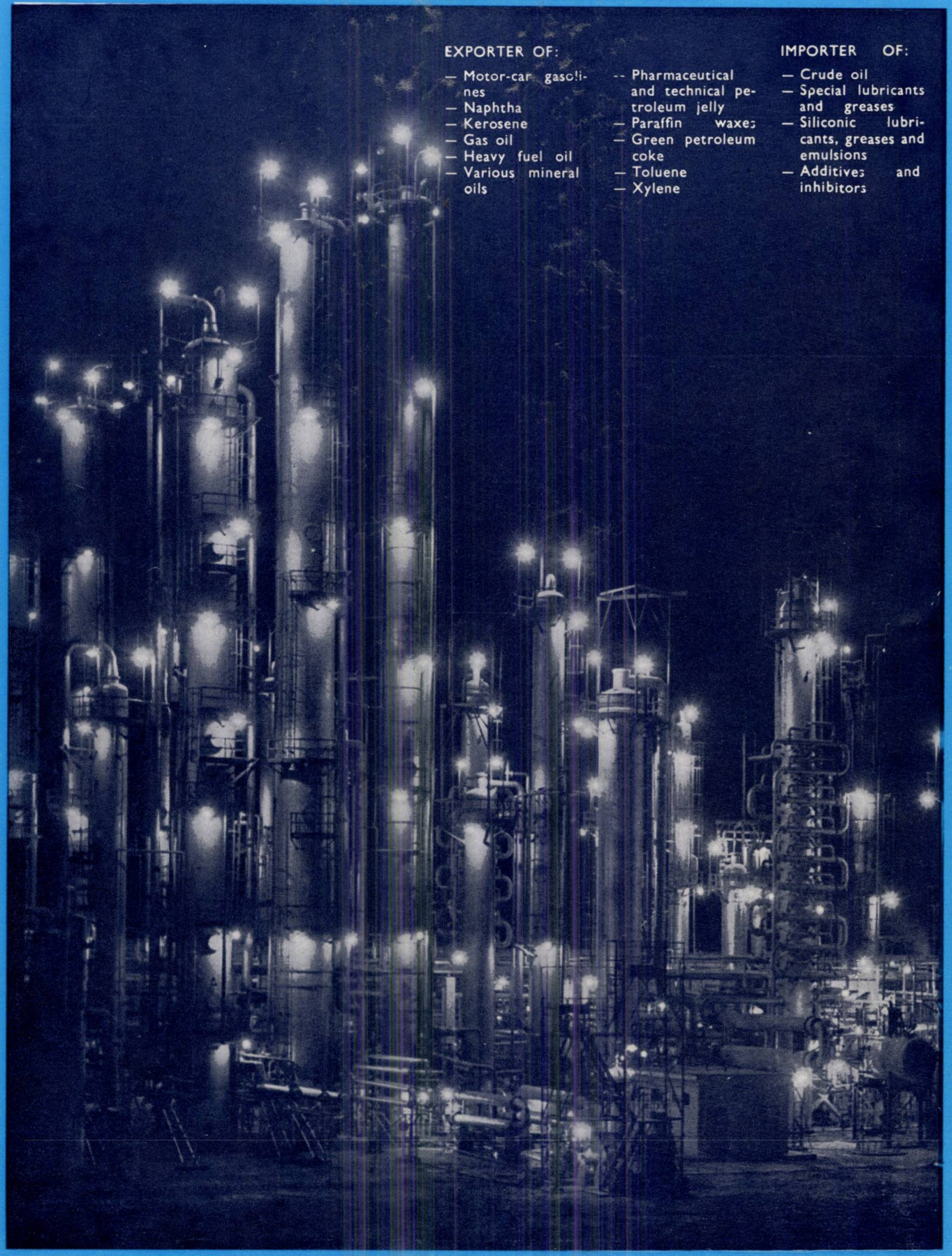
PUBLICOM

petrolexport

30th YEARS ACTIVITY

FOREIGN TRADE COMPANY
BUCHAREST – ROMANIA
1–3, Magheru Blvd. ● Telephone: 131249 ● Telex:
PETEX R 11519 ● Cables: PETROLEXPORT
BUCHAREST – ROMANIA

XXX
PETROLEXPORT BUCUREȘTI
1948–1978



EXPORTER OF:

- Motor-car gasolines
- Naphtha
- Kerosene
- Gas oil
- Heavy fuel oil
- Various mineral oils
- Pharmaceutical and technical petroleum jelly
- Paraffin waxes
- Green petroleum coke
- Toluene
- Xylene

IMPORTER OF:

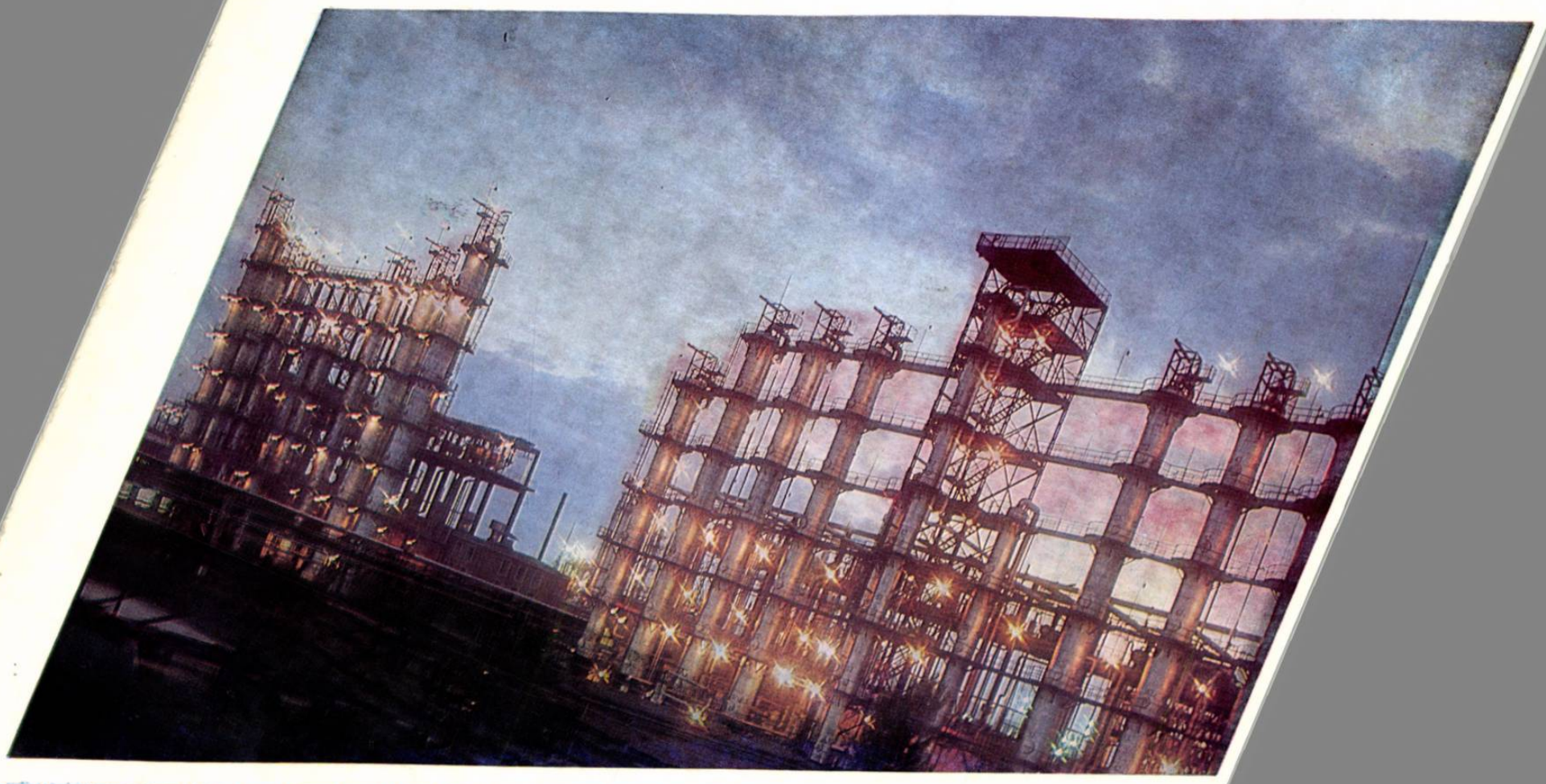
- Crude oil
- Special lubricants and greases
- Siliconic lubricants, greases and emulsions
- Additives and inhibitors

chimimportexport

EXPORTS:

INORGANIC CHEMICALS (chlorosodium products), ORGANIC INTERMEDIATES AND SOLVENTS, ALKYLAMINES, ORGANIC ACIDS, PLASTICS MATERIALS, SYNTHETIC RUBBER, CARBON BLACK, AGRICULTURAL CHEMICALS (insecticides, herbicides, fungicides), PHARMACEUTICAL RAW MATERIALS, ORIGINAL PHARMACEUTICAL SPECIALITIES (Gerovital H_3®, Aslavital®, ETO®, Gastrofibran®, Folcisteina ® U, Pelox®, Boicil Forte®, Strevital®, Sansurdal®, Aspatofort®, Metaspar®, Covalitin®, Distonocalm®, Ulcosilvanil®, Norbetalon®, Trofopar®), COSMETICS AND PERFUMERY, DETERGENTS, SOAPS, DYESTUFFS, PAINTS AND VARNISHES, INK PRODUCTS, LACQUERS, SYNTHETIC RESINS, DILUENTS, INORGANIC PIGMENTS, PLASTICIZERS, CHEMICAL REAGENTS.

SPECIALIZED FOREIGN TRADE ENTERPRISE
10, Republicii Blvd. ● Telephone: 16 06 36
Telex: 011184, 011185 ● P.O.B.: 525
BUCHAREST — ROMANIA

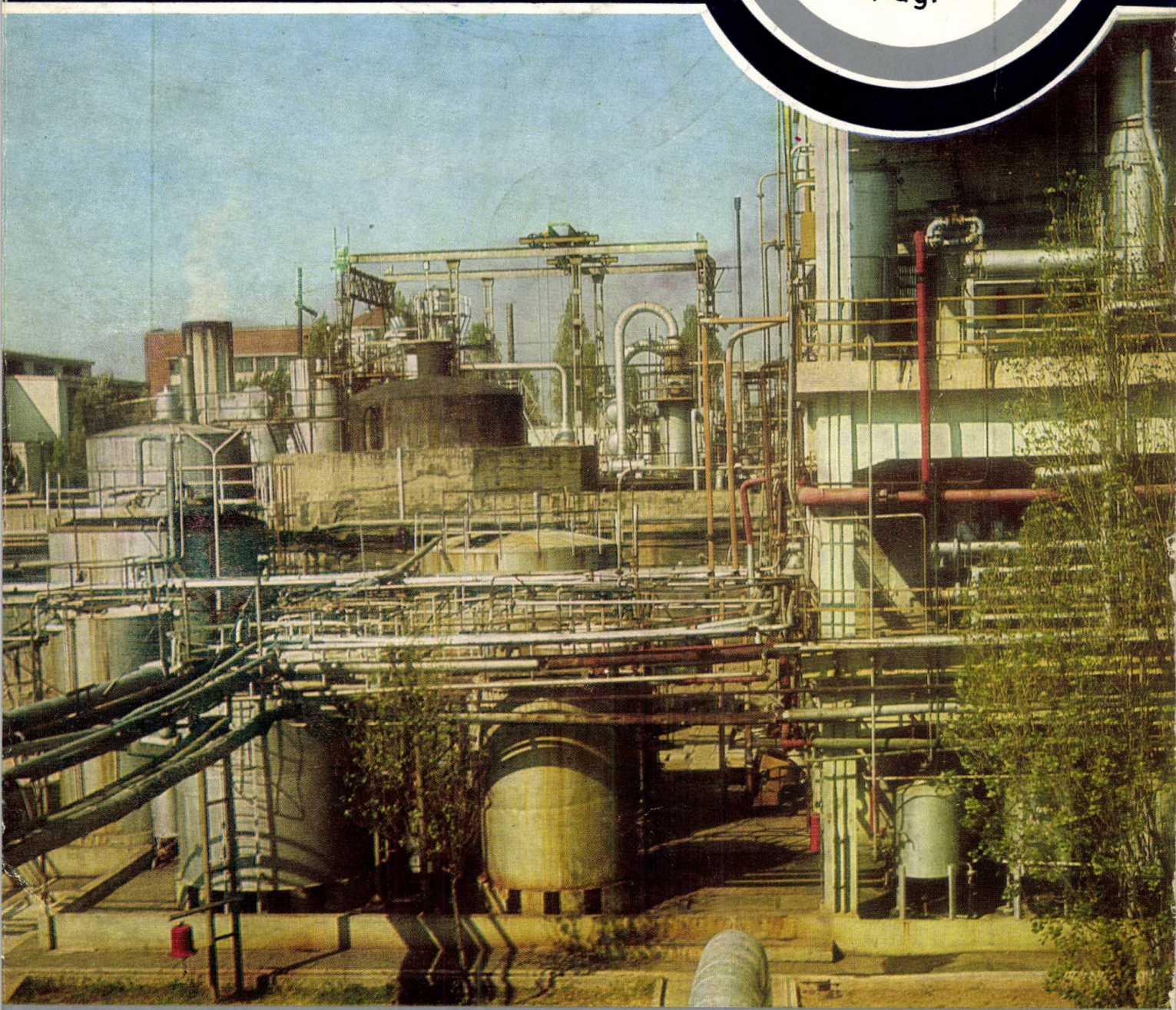


E 1446

revista de chimie

* chimie
* inginerie chimică
* utilaj chimic

* noiembrie 1978 *
11
Vol. 29 · pag. 1009–1112



★ INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE ★ BUCUREȘTI — ROMÂNIA ★

ASLAVITAL® — eutrophic regenerative agent
ASPATOFORT® — hepatotrophic, detoxifying, antihyperammoniemic agent
BOICIL FORTE® — antialgic, relaxant agent
COVALITIN® — reno-ureteral antilithiasic agent
DISTONOCALM® — neurovegetative and sedative reequilibrating agent
ETO® — eye ball general extract, anti-inflammatory and healing agent for the eye
FOLCISTEINA® U — non-hormonal chemotherapeutic agent with trophic effect
GASTROFIBRAN® — anorexigenous, anti-acid and anti-ulcerous agent
GEROVITAL H_3® — general and topical eutrophic factor
METASPAR® — hepatotrophic and hepatoprotective agent
PELOX® — anti-inflammatory, antialgic, decongestive, biotrophic, stimulant factor
STREVITAL® — major tuberculostatic factor
TROFOPAR® — liverprotecting drug
ULCOSILVANIL® — anti-atherogenous, biostimulating, vasodilating, pyloric, peptic anp duodenal spasmolithic for the treatment of gastro-duodenal ulcers

THE PRODUCTS ARE EXPORTED THROUGH

CHIMIMPORTEXPORT

10, Republicii Blvd.

Telephone : 16.06.36

Telex : 011184, 011185
P.O.B. : 525
Cables : CHIMIMPORTEXPORT
Bucharest — Romania

REÎNNOIŢI-VĂ ABONAMENTELE PE ANUL 1979

LA PUBLICAŢIILE

INSTITUTULUI CENTRAL DE CHIMIE

revista de chimie

materiale plastice

Destinate atît specialiştilor din sectorul cercetării cît şi celor care lucrează nemijlocit în producţie, revistele noastre, singurele publicaţii de acest gen din ţară, vor publica pe mai departe studii şi comunicări privind cercetarea ştiinţifică românească în chimie, aplicarea rezultatelor cercetării în producţie şi eficienţa acesteia, teme de inginerie chimică şi de utilaje precum şi o gamă bogată şi diversă de informaţii referitoare la evoluţia chimiei pe plan mondial.

ABONAMENTE LA:

I.P.A.C. — Redacţia, Bucureşti, str. Bosianu nr. 27—29, sector 5, telefon: 49.65.80/148, cont virament 30 14 5 03 40 B.N.R.S.R., filiala sectorului 1

1979 FEB 6

revista de chimie

ORGAN AL INSTITUTULUI CENTRAL DE CHIMIE
MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

• chimie
• inginerie chimică
• utilaj chimic

noiembrie 1978
11
vol. 29 · pag. 1009–1112

M. CHIRCA şi C. GHEORGHIU
Polimerii fosfazenici. III. Elastomeri şi răşini polifosfazenice 1015

T. OSTROVEANU şi C. BUCUR
Entalpii pentru hidrocarburi 1019

V. JUMANCA
Studiul cinetic al reacţiilor succesive determinate de baze tari la lactonitril şi acetoncianhidrină în mediu apos 1022

V. VOICULESCU şi G. NIAC
Analiza unor reacţii de importanţă industrială cu ajutorul curbelor de afinitate nulă 1026

A. CORNEA, T. VELEA, M. VLĂDULESCU şi T. SEGĂRCEANU
Prelucrarea soluţiilor de cadmiu, concentrate şi purificate prin schimb ionic, în scopul obţinerii metalului 1031

C. BEJAN, R. CĂTUNEANU, I. NICULESCU şi L. STOICA
Obţinerea bromurii de sodiu prin procedeul amoniacal 1035

C. HAGIU şi C. CALISTRU
Analiza funcţionării reactoarelor cu straturi pentru sinteza amoniacului pe baza modelului matematic 1038

I. PRECUP, U. GHEORGHIU, I. FARCAŞ, D. GRIGORIU, ŞT. DESPA şi T. MASALSCKY
Determinarea numărului de trepte teoretice în extracţia cu reflux de extract de altă compoziţie decît a extractului finit 1044

L. BADEA, GH. IVĂNUŞ şi E. NICULESCU-MIZIL
Eficienţa instalaţiilor chimice flexibile 1049

I. ANTONESCU, M. MACOVEANU şi V. NICU
Studiul procesului de transformare a unor compuşi organici pe un reactor cu acţiune combinată 1051

I. NICOLAE
Elemente de calcul privind influenţa fiabilităţii echipamentelor asupra consumului specific de energie electrică în instalaţiile de electroliză sodă — clor 1056

V. I. POP
Influenţa polielectroliţilor asupra coagulării apelor reziduale 1060

O. RADOVICI şi M. V. POPA
Influenţa polarizării asupra coroziunii fisurante sub tensiune 1063

R. DOBRE şi I. DRIMUŞ
Cromaţii şi fosfaţii de ciclohexilamină utilizaţi ca inhibitori de coroziune 1067

S. BĂDILESCU, V. TĂLPUŞ şi R. RACOTĂ
Constante de disociere ale unor hidroxi-*s*-triazine 1072

I. SÂRGHIE şi A. BOLD
Parametrii de activare privind cinetica extracţiei fierului cu β-dicetone 1075

M. APOSTOLESCU şi T. GOLGOŢIU
Studiul analitic al reacţiei Pd(II) cu 5-(clormetil)-4-seleno-hexahidropirimidin-2-tionă 1077

C. BENDIC, L. CIUREA, E. VOLANSCHI şi I. SABĂU
Studiul stabilităţii uleiurilor electroizolante 1080

A. CĂLUŞARU şi M. CLEPER
Determinarea clorului şi bromului în compuşi organici 1084

SCURTE COMUNICĂRI

M. CAPROŞU, R. MOCANU şi M. PETROVEANU
Asupra bazicităţii unor 1-metilftalaziniu-ilide 1087

V. RUS
Determinarea unor erbicide ureice prin cromatografie de lichide de înaltă performanţă 1088

N. GRÜNBERG, P. HALGA şi C. KONNERT
Separarea aflatoxinelor B_1 şi G_1 pe straturi de pulbere de sticlă impregnate cu poliamidă 1089

Cronică 1012 ● Noutăţi pe meridiane 1091 ● Din ţările socialiste 1097 ● Documentare 1098 ● Recenzii 1071, 1083, 1098, 1108 ● Brevete 1025, 1059, 1066, 1086, 1090

Întreprinderea de detergenţi DERO — Ploieşti. Vedere parţială.

CONTENTS

M. CHIRCA, C. GHEORGHIU
Phosphazenic Polymers. III. Polyphosphazenic Elastomers and Resins 1015

T. OSTROVEANU, C. BUCUR
Enthalpies for Hydrocarbons 1019

V. JUMANCA
A Kinetic Study of ths Succesive Reactions Determined by Strong Bases with Lactonitrile and Acetonehydrine in Aqueous Medium 1022

V. VOICULESCU, G. NIAC
Analysis of Some Reactions of Industrial Importance by Means of Zero Affinity Curves 1026

A, CORNEA, T. VELEA, M. VLĂDULESCU, T. SEGĂRCEANU
The Processing of Cadmium Solutions, Concentrated and Purified by Ionic Exchange for Metal Obtention 1031

C. BEJAN, R. CĂTUNEANU, I. NICULESCU, L. STOICA
The Obtaining of Sodium Bromide by Ammonia Process 1035

C. HAGIU, C. CALISTRU
Analysis of the Way of Working of the Reactors with Layers for Ammonia Synthesis on the Basis of the Mathematical Model 1038

I. PRECUP, U. GHEORGHIU, I. FARCAŞ, D. GRIGORIU, ST. DESPA, T. MASALSCKY
Determining the Number of Theoretical Gradients in the Extraction with Extract Reflux of Another Composition than that of the Finished Extract 1044

L. BADEA, GH. IVĂNUŞ, E. NICULESCU-MIZIL
Efficiency of Flexible Chemical Plants 1049

I. ANTONESCU, M. MACOVEANU, V. NICU
A Study of the Transformation Process of Some Organic Compounds on a Reactor with Combined Action 1051

I. NICOLAE
Computing Elements Regarding the Fiability of the Soda-Chlorine Electrolysis Plant Equipments on the Specific Electric Power Consumption 1056

V. I. POP
The influence of Polyelectrolytes on the Coagulation of Residual Waters 1060

O. RADOVICI, M. V. POPA
The Influence of Polarization on the Stress Corrosion Cracking 1063

R. DOBRE, I. DRIMUŞ
Cyclohexylamine Chromates and Phosphates Used as Corrosion Inhibitors 1067

S. BĂDILESCU, V. TĂLPUŞ, R. RACOTĂ
Dissociation Constants of some Hydroxy-s-Triazines* 1072

I. SĂRGHIE, A. BOLD
Activation Parameters concerning the Kinetics of Iron Extraction with B-Dicetones 1075

M. APOSTOLESCU, T. GOLGOŢIU
Analytical Study of the Reaction between Pd (II) and 5-(Chloro-Methyl)-4-Selenium- Hexahydropyrimidin-2-Thione 1077

C. BENDIC, L. CIUREA, E. VOLANSCHI, I. SABĂU
Studying the Stability of the Electrical Insulating Oils 1080

A. CĂLUŞARU, M. CLEPER
Determination of Chlorine and Bromine in the Organic Compounds 1084

BRIEF RERORTS

M. CAPROŞU. R. MOCANU, M. PETROVEANU
Concerning the Basicity of Some 1-Methylphtalasinium Ilides 1087

V. RUS
Determination of Some Ureic Herbicides by High-Performance Liquid Chromatography 1088

N. GRÜNBERG, P. HALGA, C. KONNERT
Separation of B_1 and G_1 Aphlatoxins on Layers of Glass Powder Impregnated with Polyamide 1089

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, Calea Plevnei, nr. 139, Bucureşti, C.P.2010 România
COVER: The DERO Detergents Works, Ploieşti. Partial View

СОДЕРЖАНИЕ

М. КИРКЭ, К. ГЕОРГИУ
Фосфазеновые полимеры. III. Эластомеры и полифосфазеновые смолы 1015

Т. ОСТРОВЯНУ, К. БУКУР
Энтальпии для углеводородов 1019

В. ЖУМАНКА
Кинетичское изучние последовательных реакций генерируемых сильными основаниями у лактонитрила и ацетонциангидрина в водной среде 1022

В. ВОЙКУЛЕСКУ, Г. НИАК
Анализ некоторых важных для промышбенности реакций с помощью кривых нулевого сродства 1026

А. КОРНЯ, Т. ВЕЛЯ, М. ВЛЭДУЛЕСКУ, Т. СЕГЭРЧАНУ
Обработка растворов кадмия, концентрированных и очищеных ионным обменом, с целью получения металла 1031

К. БЕЖАН, Р. КЭТУНЯНУ, И. НИКУЛЕСКУ, Л. СТОЙКА
Получение бромистого натрия аммиакальным способом 1035

К. ХАДЖИУ. К. КАЛИСТРУ
Анализ работы слоевых реакторов для синтза аммиака с помощью математической модели 1038

И. ПРЕКУП, У. ГЕОРГИУ, И. ФАРКАШ, Д. ГРИГОРИУ, Ст. ДЕСПА Т. МАСАЛЬСКИЙ
Определение числа теоретических тарелок в экстракции флегмой с отличной от конечного экстракта концентрацией 1044

Л. БАДЕА, Г. ИВЭНУШ, Е. НИКУЛЕСКУ-МИЗИЛ
Эффективность гибких химических установок. 1049

И. АНТОНЕСКУ, М. МАКОВЯНУ, В. НИКУ
Изучение процесса преобразования некоторых органических соединений в реакторе комбинированного действия 1051

И. НИКОЛАЕ
Вычислительные элементы относительно влияния надежности оборудований на энергетичный удельный расход в установках электролиза соды—хлора 1056

В. И. ПОП
Влияние полиэлектролитов на коагуляцию сточных вод 1060

О. РАДОВИЧ, М. В. ПОПА
Влияние поляризации на разъедающую коррозию под напряжением 1063

Р. ДОБРЕ, И. ДРИМУШ
Хроматы и фосфаты циклогексиламина употребляемые в качестве ингибиторов коррозии 1067

С. БЭДУЛЕСКУ, В. ТЭЛПУШ, Р. РАКОТЭ
Константы дисоциации некоторых гидрокси-S-триазинов 1072

И. СЭРГИЕ, А. БОЛД
Параметры активации кинетики экстракции железа В-дицетонами 1075

М. АПОСТОЛЕСКУ, Т. ГОЛГОЦИУ
Аналитическое изучение реакции Pd (II) с 5-(хлорометил)-4-селено-гексагидропиримидин-2-тионом 1077

К. БЕНДИК, Л. ЧУРЯ, Е. ВОЛАНСКИЙ, И. САБЭУ
Изучение устойчивости электроизоляционных масел 1080

А. КЭЛУШАРУ, М. КЛЕПЕР
Определение хлора и осрола в органических соединениях 1084

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

М. КАПРОШУ, Р. МОКАНУ, М. ПЕТРОВЯНУ
Об основности некоторых 1-метилфталазиний-илидов 1087

В. РУС
Определение некоторых уреидовых гербицидов методом жидкостной хроматографии высокой разрешимости 1088

Н. ГРЮНБЕРГ, П. ХАЛГА, К. КОННЕРТ
Разделение афлатоксинов B_1 и C_1 на слоях стеклянного порошка пропитанных полиамидом 1089

Желающие вступить в переписку с авторами могут обратиться по следующему адресу:
Revista de Chimie, Calea Plevnei, nr. 139, Bucureşti, C.P. 2010 România,
ОБЛОЖКА: Предприятие демергентов „ДЕРО"—Плоешть

INHALT

M. CHIRCA, C. GHEORGHIU
Phosphagene Polymere. III. Polyphosphagene Harze und Elastomere 1015
T. OSTROVEANU, C. BUCUR
Enthalpien für Kohlenwasserstoffe 1019
V. JUMANCA
Kinetische Untersuchung der von starken Basen des Laktonitrils und Azetonhydrin in wässrigem Medium bewirkten Sukzessivreaktionen 1022
V. VOICULESCU, G. NIAC
Analyse einiger Reaktionen von industrieller Bedeutung mit Hilfe der Kurven nuller Affinität 1026
A. CORNEA, T. VELEA, M. VLĂDULESCU, T. SEGĂRCEANU
Verarbeitung der konzentrierten und gereinigten Kadmiumlösungen durch Ionenaustausch zur Metallgewinnung 1031
C. BEJAN, R. CĂTUNEANU, I. NICULESCU, L. STOICA
Gewinnung des Natriumbromids im Ammoniakalverfahren 1035
C. HAGIU, C. CALISTRU
Betriebsanalyse der Schichtreaktoren für Ammoniaksynthse aufgrund mathematischer Modelle 1038
I. PRECUP, U. GHEORGHIU, I. FARCAŞ, D. GRIGORIU, ST. DESPA, T. MASALSCHY
Bestimmung der Zahl theoretischer Stufen in der Rückflussextraktion mit einem Extrakt anderer Zusammensetzung als die des Endextrakts 1044
L. BADEA, GH. IVĂNUŞ, E. NICULESCU-MIZIL
Effizienz der flexiblen chemischen Anlagen 1049
I. ANTONESCU, M. MACOVEANU, V. NICU
Untersuchung des Umwandlungsprozesses einiger organischen Verbindungen in einem Reaktor mit kombinierter Aktion 1051
I. NICOLAE
Rechnungselemente über den Einfluss der Betriebssicherheit der Ausrüstungen auf den spezifischen Kraftstromverbrauch in den Anlagen für Soda-Chlor-Elektrolyse 1056
V. I. POP
Einfluss der Polyelektrolyten auf die Auaflockung der Abwässer 1060
O. RADOVICI, M. V. POPA
Einfluss der Polarisation auf die Risskorrosion unter Spannung 1063
R. DOBRE, I. DRIMUŞ
Zyklohexylaminchromate und-phosphate und ihre Verwendung als Korrosionsinhibitoren 1067
S. BĂDILESCU, V. TĂLPUŞ, R. RACOTĂ
Dissoziazionskonstanten einiger Hydroxy-*s*-Triazine 1072
I. SÂRGHIE, A. BOLD
Aktivierungsparameter in bezug auf die Kinetik der Eisenextraktion mit β-Dizetone 1075
M. APOSTOLESCU, T. GOLGOŢIU
Analytische Untersuchung der Reaktion Pd(II) mit 5-(Chlor-Methyl)-4-Seleno-Hexahydropyrimidin-2-Thion 1077
C. BENDIC, L. CIUREA, E. VOLANSCHI, I. SABĂU
Untersuchung der Stabilität elektroisolierender Öle 1080
A. CĂLUŞARU, M. CLEPER
Nachweis des Chlors und Broms in organischen Verbindungen 1084
KURZREFERATE
M. CAPROŞU, R. MOCANU, M. PETROVEANU
Über die Basizität einiger 1-Methylphthalasin-Ilyde 1087
V. RUS
Bestimmung einiger Ureid-Herbizide durch leistungsstarke Flüssig-Chromatographie 1088
N. GRÜNBERG, P. HALGA, C. KONNERT
Trennung der Aphlaoxine B_1 und G_1 auf, mit Polyamid imprägnierten Glaspulverschichten 1089

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, Calea Plevnei, nr. 139, Bucureşti, C.P. 2010, România

TITELBILD: Das Werk für Waschmittel DERO, Ploieşti. Teilansicht.

SOMMAIRE

M. CHIRCA, C. GHEORGHIU
Polymères phosphazéniques. III. Elastomères et résines polyphosphazéniques 1015
T. OSTROVEANU, C. BUCUR
Enthalpies pour hydrocarbures 1019
V. JUMANCA
L'étude cinétique des réactions succesives déterminées par des fortes bases au lactonitrile et à l'acétoncanhydrine en milieu aqueux 1022
V. VOICULESCU, G. NIAC
L'analyse de certaines réactions d'importance industrielle à l'aide des courbes d'affinité nulle 1026
A. CORNEA, T. VELEA, M. VLĂDULESCU, T. SEGĂRCEANU
La transformation des solutions de cadmiu, concentrées et purifiées par échange ionique en vue de l'obtention du métal 1031
C. BEJAN, R. CĂTUNEANU, I. NICULESCU, L. STOICA
Obtention du bromure de sodium par le procédé ammoniacal 1035
C. HAGIU, C. CALISTRU
L'analyse du fonctionnement des réacteurs à couches pour la synthèse de l'ammoniac conformént au modèle mathématique 1038
I. PRECUP, U. GHEORGHIU, I. FARCAŞ, D. GRIGORIU, ST.DESPA, T. MASALSCKY
Détermination du nombre d'échelons théoriques dans l'extraction au reflux d'extrait ayant une autre composition que celle de l'extrait fini 1044
L. BADEA, GH. IVĂNUŞ, E. NICULESCU-MIZIL
L'efficience des installations chimiques flexibles 1049
I. ANTONESCU, M. MACOVEANU, V. NICU
L'étude du processus de transformation de certains composés organiques sur un réacteur à action combinée 1051
I. NICOLAE
Elements de calcul koncernant l'influence de la fiabilité des équipements sur la consomation specifique d'énergie électrique dans les installations d'électrolyse soude-chlore 1056
V. I. POP
L'influence des polyélectrolytes sur la coagulation des eaux résiduelles 1060
O. RADOVICI, M. V. POPA
L'influence de la polarisation sur la corrosion fissurante sous tension 1063
R. DOBRE, I. DRIMUŞ
Chromates et phosphates de cyclohexylamine utilisés comme inhibiteurs de corrosion 1067
S. BĂDILESCU, V. TĂLPUŞ, R. RACOTĂ
Constantes de dissociation de certaines hydroxy-s-triazines 1072
I. SÂRGHIE, A. BOLD
Les paramètres d'activation concernant la cinétique de l'extraction du fer avec des β-dicétones 1075
M. APOSTOLESCU, T. GOLGOŢIU
L'étude analytique de la réaction du Pd(II) avec la 5-(chloro-méthyl)-4-séleno-hexahydropyrimidine-2-thione 1077
C. BENDIC, L. CIUREA, E. VOLANSCHI, I. SABĂU
Etude de la stabilité des huiles électroisolantes 1080
A. CĂLUŞARU, M. CLEPER
La détermination du chlore et du brome dans les composés organiques 1084
BRÈVES COMMUNICATIONS
M. CAPROŞU, R. MOCANU, M. PETROVEANU
Sur la basicité de certaines 1-méthylphtalazinium-ilides
V. RUS
La détermination de certains herbicides uréiques par chromatographie des liquides de haute performance 1088
N. GRÜNBERG, P. HALGA, C. KONNERT
La séparation des aphlatoxines B_1 et G_1 sur des couches de poudre de verre imprégnées de la polyamide 1089

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, Calea Plevnei, nr. 139, Bucureşti, C.P. 2010, România

LA COUVERTURE: L'usine des détergents DERO-Ploieşti. Vue partiele

Utilaje și aparatură pentru industria petrolieră, chimică și petrochimică la Tîrgul internațional-București, 1978

Timp de 10 zile, în luna octombrie 1978, complexul expozițional din Piața Scînteii a găzduit Tîrgul internațional-București și Expoziția internațională de vînătoare. Aceste importante manifestări internaționale reunind, alături de expozanții români, sute de firme de peste hotare, onorate la inaugurare prin prezența tovarășului Nicolae Ceaușescu, secretar general al Partidului Comunist Român, președintele Republicii Socialiste România, împreună cu tovarășa Elena Ceaușescu, au constituit o ilustrare pregnantă a voinței României socialiste de a amplifica relațiile economice reciproc avantajoase cu celelalte state, în interesul dezvoltării multilaterale a țării, a cauzei cooperării între toate popoarele.

A V-a ediție a T.I.B. a reunit, pe o suprafață totală de 73 000 m.p., realizări de certă valoare tehnică, multe dintre produse reprezentînd premiere mondiale, prezentate de 20 de întreprinderi de comerț exterior românești, precum și de peste 800 de firme din 24 de țări ale Europei, Asiei și Americii.

Printre exponatele românești s-au evidențiat utilajele și aparatura pentru industria petrolieră, chimică și petrochimică, realizate de unități ale Ministerului Industriei Chimice, Ministerului Construcțiilor de Mașini și exportate prin întreprinderea de comerț exterior INDUSTRIALEXPORT.

Un spațiu larg a fost ocupat, în expoziție, de produsele Centralei de utilaje și piese de schimb pentru industria chimică — CUPSIC.

Vizitatorii, specialiștii din țară și de peste hotare au putut face cunoștință cu o gamă variată de utilaje și aparatură necesară construirii unor complexe chimice și petrochimice moderne. Au ieșit în evidență creșterea numărului de unități specializate în acest domeniu, aflate în structura Ministerului Industriei Chimice, trecerea la asimilarea unor utilaje de înaltă performanță, menite să funcționeze în condiții deosebite de temperatură, presiune și medii foarte corosive.

Întreprinderea de utilaj chimic din Făgăraș a prezentat rezervoare, tuburi, fitinguri din poliesteri armați cu fibre de sticlă, care se caracterizează prin rezistență la o gamă variată de agenți chimici. Au fost expuse, de asemenea, reactoare și agitatoare emailate, piese de legătură (coturi, teuri, reducții) emailate, pompe, robineți și aparatură din oțeluri inoxidabile.

Activitatea pentru combaterea coroziunii situîndu-se pe prim plan în industria chimică, un punct de atracție l-a constituit producția Întreprinderii de protecții anticorozive și utilaje speciale din București. Printre exponate: piese de grafal, pompe centrifuge și robineți cu burduf; robineți din fontă cauciucați; utilaje și pale de ventilatoare din poliesteri armați cu fibre de sticlă; protecții anticorosive aplicate pe metale etc.

Întreprinderea de utilaj chimic-Borzești a fost prezentă cu cîteva exponate deosebit de interesante prin caracteristicile și utilizarea lor. Instalația de uscare continuă a aerului, de exemplu, este destinată uscării aerului tehnologic sau instrumental prin adsorbție cu regenerarea adsorbantului. Moara cu știfturi pentru măcinarea fină a materialelor secundare uscate, unsuroase și ușor umede poate măcina, practic, orice produs din industria chimică sau alimentară, la debite variind între 100 și 1000 kg/h și la o mare finețe. De asemenea, a fost prezentată o altă instalație, cea de regenerat uleiurile uzate de la motoare, utilaje și instalații industriale. Această instalație asigură, la un preț deosebit de avantajos, recuperarea celei mai mari părți din uleiurile uzate, cu recăpătarea proprietăților inițiale în proporție de cel puțin 80%.

Tot pe platforma exterioară au expus: Întreprinderea de piese de schimb și utilaje pentru industria chimică din Satu Mare — betoniere, variatoare continue de turație; Întreprinderea de matrițe și prese din fontă din Odorheiul Secuiesc — prese de vulcanizat camere de aer, menghine etc.; Fabrica de utilaje și piese de schimb pentru industria chimică din Focșani — filtre.

Reflectînd gradul tot mai ridicat de automatizare și mecanizare din industria chimică, standul Întreprinderii de aparate de măsură și control din Otopeni, amenajat în Pavilionul Central, a atras atenția specialiștilor prin varietatea și calitatea exponatelor: aparate pentru măsurarea *p*H-ului, a debitelor, presiunii, turației; indicatoare de nivel; armături pentru instalații de automatizare etc. Au fost prezentate, de asemenea, elemente de execuție, ca: ventile electromagnetice și pneumatice, servomotor cu piston, robinet de reglare cu mecanism electric de acționare, distribuitor pneumatic ș.a.

Utilajele și aparatele înfățișate la recentul Tîrg internațional-București, 1978 au evidențiat prin varietatea și calitățile lor aportul adus de producția autohtonă la dezvoltarea industriei chimice din țara noastră, la lărgirea cooperării internaționale în acest domeniu.

Planul național unic de dezvoltare pe anul 1979—pas decisiv în înfăptuirea obiectivelor cincinalului

În ziua de 3 noiembrie a.c. Marea Adunare Națională a Republicii Socialiste România a dezbătut și legiferat Planul unic de dezvoltare tehnico-economică pe anul 1979 — program fundamentat sub conducerea permanentă și nemijlocită a secretarului general al partidului, tovarășul Nicolae Ceaușescu — care a stabilit direcțiile prioritare ale dezvoltării economico-sociale a țării și a indicat soluții de importanță decisivă pentru punerea mai intensă în valoare a factorilor ce asigură progresul accelerat al forțelor de producție, sporirea mai rapidă a avuției naționale și realizarea programului de ridicare a nivelului de trai al poporului.

Planul unic al anului 1979 marchează un pas decisiv în înfăptuirea obiectivelor stabilite de Congresul al XI-lea și Conferința Națională ale partidului, a prevederilor actualului cincinal, inclusiv a Programului suplimentar.

Prin ritmul înalt de dezvoltare a industriei, de 11,3% a producției globale și 11,5% a valorii producției nete, în raport cu 1978, România se va menține și în anul viitor printre țările cu economia cea mai dinamică din lume. Se accentuează simțitor procesul de modernizare a structurilor economiei, prevăzîndu-se pe anul 1979 dezvoltarea prioritară a ramurilor și subramurilor purtătoare ale tehnicii de vîrf și promovarea largă a progresului tehnic în toate sectoarele industriei. Totodată, și în anul viitor, în centrul preocupărilor colectivelor din unitățile economice se situează realizarea unor sporuri însemnate la produsele fizice hotărîtoare pentru aprovizionarea tehnico-materială a producției, îndeplinirea programului de investiții și de export, satisfacerea cerințelor de consum ale populației.

În domeniul industriei chimice, Planul național unic pe anul 1979 prevede realizarea următoarelor niveluri:

- Îngrășăminte chimice, mii tone echiv. 100% S.A. 3 513
- Produse macromoleculare de bază, mii tone echiv. 100% 680,9
- Cauciuc sintetic mii, tone 219,5
- Anvelope auto, tractor, avion, mii buc. 5 560
- Fire și fibre artificiale și sintetice, mii tone 221,7
- Medicamente (valoric), mil. lei 3.755

În cadrul lucrărilor sesiunii Marii Adunări Naționale au fost subliniate sporurile însemnate ce se vor înregistra și la alte produse chimice, cum ar fi cauciuc sintetic, antidăunători, sortimente chimice de mic tonaj.

Totodată, s-au subliniat sarcinile ce revin sectoarelor de bază ale industriei, printre care se află și industria chimică, în care peste 40% din sporul producției se prevede a se realiza pe capacități noi.

În cazul dezbaterilor legate de legea metrologiei, s-a precizat că industria chimică reprezintă în economia țării noastre un sector ce se dezvoltă în ritm rapid și care, ca urmare a politicii partidului nostru, diversifică, an de an, producția a noi sortimente, prin tehnologii moderne și instalații de înaltă productivitate și în care controlul și măsurile parametrilor ocupă un loc primordial.

★

În cuvîntul său, la lucrările Marii Adunări Naționale, deputatul Mihail Florescu, ministrul industriei chimice, a arătat că sarcinile ce se desprind din proiectele de lege pentru adoptarea Planului și Bugetului pe 1979 prevăd pentru industria chimică creșteri ale producției industriale cu 18,3% față de planul pe 1978. Sporurile de producție se reflectă cu precădere în ramurile de vîrf: petrochimie, fire și fibre sintetice, îngrășăminte chimice și altele. Ceea ce caracterizează planul pe anul viitor este și o schimbare de structură pe seama produselor cu un înalt grad de prelucrare, cu o ridicată eficiență economică, precum și o importantă creștere a valorificării materiilor prime și resurselor naturale ale țării, ca urmare a intrării în producție a noi capacități.

Referindu-se la planul de investiții pe anul viitor, ministrul industriei chimice a menționat că la realizarea de investiții se pune un accent deosebit pe transpunerea în viață a recentelor indicații ale tovarășului Nicolae Ceaușescu privind reducerea costurilor investițiilor prin tipizarea instalațiilor tehnologice, a halelor industriale, utilajelor și materialelor de montaj, ca și a construcțiilor. Măsurile luate de Ministerul Industriei Chimice pentru asigurarea documentației de execuție, sprijinul hotărît pentru livrarea utilajelor din țară la termenele stabilite și recuperarea rapidă a restanțelor, concentrarea prioritară a forțelor de construcție și montaj pe marile șantiere ale chimiei vor asigura realizarea integrală a programului stabilit.

În încheiere, vorbitorul a arătat că introducerea în unitățile industriale a noilor forme ale democrației socialiste, exprimate prin autoconducerea muncitorească și autogestiunea economico-financiară, creează condițiile atragerii în organizarea și conducerea industriei a muncitorilor, tehnicienilor, inginerilor și economiștilor, cu întreaga răspundere a realizării prevederilor din Planul național unic de dezvoltare economico-socială.

▲ ▲ ▲

cronică

Simpozion de inginerie a proceselor chimice

Al II-lea Simpozion de inginerie a proceselor chimice, organizat de către Facultatea de tehnologie chimică de la Institutul politehnic—Iaşi, în colaborare cu Combinatul de îngrăşăminte chimice — Piatra Neamţ, a avut loc la Piatra Neamţ între 12 şi 14 octombrie 1978. Ca şi la prima ediţie a simpozionului (care a avut loc în septembrie 1973), comunicările lucrărilor şi dezbaterile s-au desfăşurat în cadrul a două secţii: secţia I, ingineria proceselor chimice anorganice şi secţia a II-a ingineria proceselor chimice organice.

O parte din lucrările cu caracter general s-au prezentat într-o şedinţă plenară, iar unele aspecte specifice au fost discutate la cele două mese rotunde organizate cu acest prilej, intitulate: „Procedee de reducere catalitică a gazelor reziduale din instalaţiile de obţinere a acidului azotic" şi „Discuţii privind fabricarea azotatului de potasiu". Prima temă a avut drept scop coordonarea rezultatelor obţinute în acest domeniu de cercetători din diferite centre din ţară, iar a doua temă, găsirea unor căi de perfecţionare a instalaţiei de producţie a azotatului de potasiu din hala de piloţi a Facultăţii de tehnologie chimică din Iaşi. Deschiderea lucrărilor şi şedinţa plenară au avut loc joi 12 octombrie 1978, la Casa de cultură a sindicatelor din Municipiul Piatra-Neamţ iar comunicările pe secţii s-au desfăşurat în zilele de 13 şi 14 octombrie la Combinatul de îngrăşăminte chimice din aceeaşi localitate. Lucrările Simpozionului au fost deschise de către ing. Mihai Vicol, director general la C.I.Ch Piatra-Neamţ care a subliniat importanţa acestei manifestări ştiinţifice naţionale pentru intensificarea şi răspîndirea creaţiei ştiinţifice proprii în domeniul industriei chimice pe linia indicaţiilor date de către tovarăşul Nicolae Ceauşescu, secretarul general al Partidului Comunist Român. În cuvîntul său, prof. dr. doc. ing. Vasile Ababi, decanul Facultăţii de tehnologie chimică din Iaşi a subliniat că, prin componenţa participării, Simpozionul reflectă concepţia unitară a integrării învăţămîntului cu cercetarea, proiectarea şi producţia, iar prof. dr. Mihai Gafiţanu rectorul Institutului Politehnic-Iaşi a urat mult succes lucrărilor Simpozionului pentru a contribui la introducerea cît mai rapidă a progresului tehnic în producţie şi la consolidarea procesului de integrare.

În cadrul şedinţei plenare, „Probleme generale ale ingineriei proceselor chimice" s-au comunicat lucrările: „Perspectivele dezvoltării industriei chimice" de Mihail Florescu, ministrul industriei chimice „Cercetări în domeniul ingineriei proceselor chimice" de C. Calistru şi C. Leonte, „Modelul bilanţului de materiale al unui proces pseudocontinuu" de L. Badea şi C. Craiu precum şi lucrarea „Ingineria chimică şi munca de concepţie" de S. Matache. Lucrările au prilejuit vii discuţii care au dus la clarificarea şi unificarea unor concepte noi utilizate în ingineria chimică şi au relevat faptul că şcoala românească de inginerie chimică are contribuţii reale la dezvoltarea acestei ştiinţe.

În cadrul celor două secţii au fost prezentate 59 de lucrări.

La lucrări au participat cadre didactice, din centrele universitare ale ţării cadre din cercetare şi proiectare din cadrul Institutului central de chimie Bucureşti studenţi şi specialişti din producţie.

Conţinutul lucrărilor prezentate la şedinţele de comunicări pe secţii ca şi cele din şedinţa plenară, au avut un înalt nivel ştiinţific. In cadrul secţiei I s-a prezentat mai întîi un grup de lucrări referitoare la modelarea şi optimizarea proceselor din instalaţiile de obţinere a amoniacului aparţinînd unui grup de autori coordonat de prof. ing. C. Calistru de la Institutul politehnic — Iaşi. Dintre acestea s-au remarcat lucrări pe tema „Elaborarea modelului matematic de bilanţ pentru liniile moderne de amoniac", prezentate de studenţii G. Cruceru, C. Florea şi ing. F. Pop. „Optimizarea procesului global de reformare primară a metanului pe baza unui model de bilanţ termic", „Cercetarea transferului de căldură din reactorul catalitic de transformare a metanului cu vapori de apă", „Modelarea şi optimizarea reactorului industrial de sinteză a amoniacului cu schimb de căldură continuu" prezentate de către I. Siminiceanu precum şi lucrarea „Modelarea şi optimizarea pe calculator a reactorului de sinteză a amoniacului în straturi adiabatice" prezentată de către I. Balasanian.

Un grup mare de lucrări au expus rezultatele obţinute în optimizarea proceselor din linia de obţinere a sodei calcinate, precum şi încercările de modificare a tehnologiei existente pentru reducerea poluării şi a valorificării superioare a tuturor componentelor materiei prime. Dintre acestea s-au evidenţiat lucrările prezentate de colectivul format din C. Leonte, C. Calistru, L. Ifrim şi Al. Szep, de la Facultatea de tehnologie chimică din Iaşi în colaborare cu IAMN Bucureşti precum şi comunicarea „Tendinţe actuale în modificarea procesului de fabricaţiea sodei calcinate pentru reducerea poluării" aparţinînd autorilor Gh. Marcu, M. Străjescu, M. Birou, S. Jeleriu, V. Mihalca, F. Mărgineanu'R. Olosu şi A. Ungureanu de la Institutul de chimie din Cluj-Napoca.

Un schimb deosebit de util de opinii au prilejuit lucrările referitoare la reducerea poluării şi a consumului de platină în tehnologia acidului azotic, prezentate de autori din trei centre diferite. Discuţiile generate de comunicările: „Cercetări asupra procesului de reducere a oxizilor de azot din gazele reziduale ale instalaţiilor de acid azotic" (de C. Hagiu, C. Calistru, I. Grigoriu de la Institutul politehnic Iaşi şi M. Vicol de la C.I.Ch Piatra Neamţ). Contribuţii la elaborarea unei tehnologii de reducere catalitică a oxizilor de azot reziduali" (autori V. Medeleanu, M. Ştefănescu, N. Doca şi A. Bibolaru de la Centrul de chimie din Timişoara) şi „Procedeu de recuperare a pierderilor de platină din instalaţiile de fabricaţie a acidului azotic la presiune atmosferică" de M. Străjescu, L. Czeghedi, E. Petre, M. Birou şi C. Ghioară de la Institutul de chimie din Cluj-Napoca), au continuat la o masă rotundă organizată în vederea coordonării acestor cercetări la nivel naţional. Deosebit de apreciate au fost lucrările care au avut ca teme conceperea unor noi tehnologii de obţinere a unor îngrăşăminte lichide cu microelemente (de C. Calistru şi I. Niţu) şi posibilitatea de realizare a acestora în cadrul unităţilor Ministerului Industriei Chimice (de I. Alexandru şi C. Becherescu), un procedeu de obţinere a azotatului de potasiu printr-un proces ciclic de dublu schimb (de Al. Szep, C. Calistru, L. Ifrim şi L. Tătar) precum şi „Cercetări privind stabilirea condiţiilor de desfăşurare a procesului de precipitare a hidroxidului de magneziu cu var dolomitic hidratat" (de Al. Szep, C. Calistru şi I. Siminiceanu).

Un grup de lucrări s-au referit la ingineria proceselor electrochimice. Au fost elucidate unele aspecte teoretice privind tratarea unitară a acestor procese, concomitent cu rezolvarea unor probleme cu aplicabilitate imediată în practică. Dintre acestea s-au remarcat comunicările prezentate de către R.I. Filip şi V. Filip de la C.C. Rm. Vîlcea şi St. Ivăşcan, R. Smocot şi Fl. Bandrabur, de la I.P.-Iaşi. Trebuie de asemenea menţionate lucrările foarte interesante de inginerie chimică şi anume: „Eficienţa instalaţiilor flexibile" L. Badea Ministerul Industriei Chimice, cele referitoare la hidrodinamica stratului fluidizat (I. Todea, Centrul Şcolar chimic — Turda) şi a stratului fix (I. Rigo — studentă la I. P. Iaşi), precum şi determinarea coeficienţilor de transfer de masă (Al. Stancu — I. P. Iaşi). La secţia a II-a de inginerie a proceselor chimice organice şi-au adus un aport deosebit cercetătorii de la Săvneşti care au participat cu un număr mare de lucrări, dintre care menţionăm doar cîteva titluri: Echipamente de rectificare prin cristalizare", „Probleme actuale de concepţie şi construcţie a echipamentului şi instalaţiilor chimice", Contribuţii la elaborarea teoriei şi tehnicii proceselor pentru prelucrarea substanţelor termolabile" — prezentate de către S. Matache şi de asemenea comunicarea „Extrapolarea unui reactor cu funcţiune mixtă de reactor-extractor" de S. Cilianu, Gh. Iliescu, I. Brădescu şi H. Smilovici de la ICCF-Bucureşti, în care se concepe un nou tip de reactor şi pe baza unor date experimentale de pilot se trece la proiectarea reactorului industrial.

La lucrările simpozionului au participat cadre didactice, studenţi, specialişti din cercetare, proiectare şi producţie, fiind astfel o manifestare concretă a maturizării procesului de integrare a învăţămîntului cu cercetarea, proiectarea şi producţia din ţara noastră. Majoritatea lucrărilor prezentate prin tematica abordată a demonstrat că ingineria proceselor chimice îşi aduce un aport tot mai important, alături de celelalte ştiinţe la dezvoltarea industriei chimice din ţara noastră.

ILIE SIMINICEANU

* * *

MIHAI CHIRCA
CONSTANȚA GHEORGHIU

Polimerii fosfazenici
III. Elastomeri și rășini polifosfazenice*

D.C.678.745.73

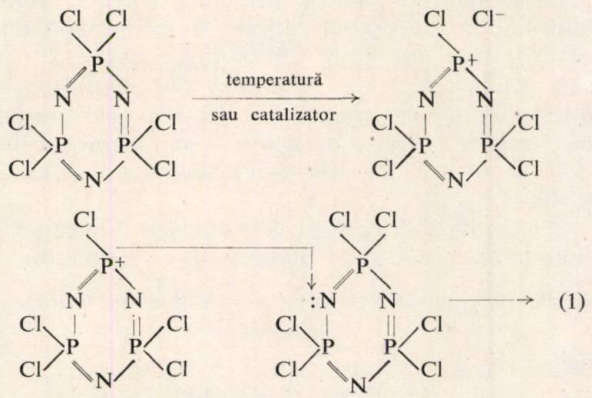
The paper presents the main literature data concerning the synthesis and characterization of the high linear phosphazenic polymers and of the reticulated phosphazenic polymers. The physical and chemical properties which impart to these polymers outstanding utilization possibilities are emphasized.

Polimerii fosfazenici liniari înalți și cei reticulați sînt, după siloxani, polimerii cu schelet anorganic cei mai apreciați din punctul de vedere al importanței practice. Din acest motiv a fost sintetizat un număr mare de polimeri liniari înalți și polimeri reticulați, pentru a căror caracterizare, pe lîngă datele de analiză elementară și datele spectrale, sînt deosebit de importante determinările de mase moleculare, de temperaturi de vitrifiere, de stabilitate termică și hidrolitică, deoarece acestea influențează direct comportarea polimerilor fosfazenici. Un rol important în elucidarea comportării lor o au și studiile asupra mecanismelor polimerizării, a echilibrelor ciclu-ciclu și ciclu-lanț, cît și asupra substituției nucleofile în fosfazene [1, 2].

I. Polimeri fosfazenici liniari

1. Poli(dihalo)fosfazene

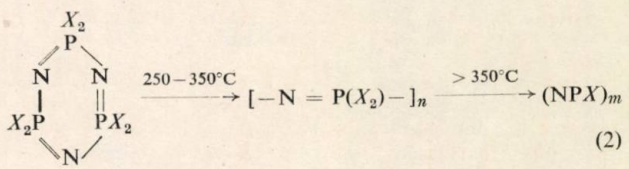
Poli(dihalo)fosfazenele liniare, $[NPX_2]_n$, unde X = F, Cl, Br, NCS, iar n = 10 000—20 000, se obțin prin polimerizarea termică sau catalitică a fosfazenelor ciclice trimere sau tetramere, $(NPX_2)_{3,4}$, substituite cu radical halogen sau pseudohalogen (izotiociano). Mecanismul polimerizării presupune o reacție de inițiere prin ionizarea unui atom de clor sau alt halogen, urmată de reacțiile de propagare realizate prin atacul electrofil al fosforului încărcat pozitiv asupra unui atom de azot din ciclul fosfazenic (reacția 1). Acest mecanism a fost susținut de măsurătorile



(1)

de conductibilitate a topiturii, în timp ce studiile de rezonanță electronică de spin au infirmat un mecanism radicalic de polimerizare.

Urmărirea termogravimetrică a acestui proces arată că peste 350°C are loc depolimerizarea poli (dihalo) fosfazenelor la un amestec de oligomeri ciclici, iar la 800°C rămîne numai 20% din cantitatea inițială de substanță, sub forma unui material nevolatil, puternic reticulat (reacția 2).



(2)

unde $n \simeq 15\,000$
$m \geqslant 3$

În condiții precis controlate de polimerizare, clorociclofosfazenele $(NPCl_2)_{3,4}$ și fluorociclofosfazena $(NPF_2)_3$ se transformă numai în polimeri liniari, complet nereticulați [3—6]. Poli(dicloro)fosfazena și poli(difluoro)fosfazena nereticulate au proprietăți asemănătoare. Se prezintă ca elastomeri de tip cauciuc, transparenți, cu temperaturi de vitrifiere foarte joase (—63, respectiv —95°C). Masa moleculară medie a poli(dicloro)fosfazenei este de $1{,}5 \cdot 10^6$ și a fost determinată din măsurători de difracție a luminii. Difracția de raze X pe fibre întinse a evidențiat pentru poli(difluoro)fosfazenă existența a doi conformeri: *A*, între +25 și —36°C, cu o unitate de 6,49 Å, și *B*, la —56°C, cu o unitate de 4,86Å, iar în cazul poli(dicloro) fosfazenei a fost pusă în evidență o structură în spirală cu o perioadă de identitate de 4,92 Å, formată din două unități $NPCl_2$ [1—7].

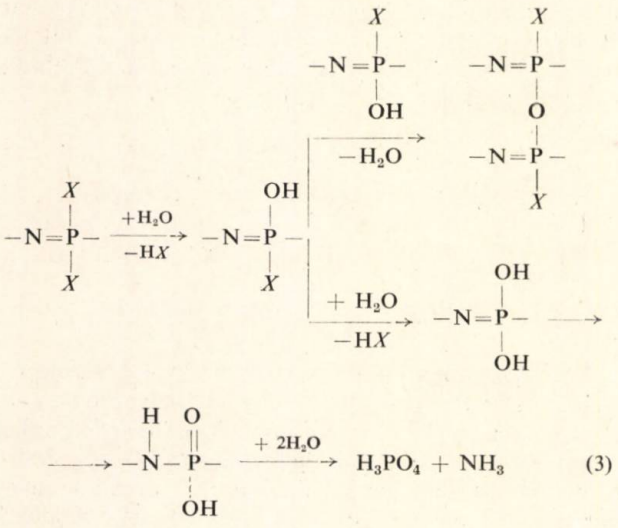
Poli(dicloro)fosfazena are proprietăți elastomere deosebite. Astfel, pe intervalul de temperatură 50—160°C, o fibră revine la lungimea inițială după o extensiune de 1,9 ori, sub o sarcină de 1 kg·cm^{-2},

* Nota a II-a a apărut în Rev. Chim. **29**, nr. 3, 1978, p. 210.

pentru 1 min. Principala calitate a poli(dihalo) fosfazenelor o constituie faptul că își păstrează proprietățile elastomere pe un interval larg de temperatură: poli(difluoro)fosfazena, $[NPF_2]_n$, între —70 și +270°C; poli(dicloro) fosfazena, $[NPCl_2]_n$, între —30 și +300°C; poli(dibromo)fosfazena, $[NPBr_2]_n$, între —15 și +270°C.

Analiza conformațională a poli(dihalo) fosfazenelor, efectuată prin calcularea, pe baza interacțiunilor intramoleculare de tip Lennard-Jones și coulombian, a energiilor potențiale ale diferitelor conformații posibile ale scheletului fosfazenic, explică flexibilitatea deosebită a polimerilor fosfazenici. Pentru poli(difluoro)fosfazenă o rotație cu 360° a două legături adiacente nu întîlnește o barieră energetică mai mare de 0,4 kcal·mol^{-1}, iar pentru poli(dicloro) fosfazenă, nu mai mare de 1,0 kcal · mol^{-1}, aceste valori scăzute explicînd mobilitatea lanțului fosfazenic. Datele obținute concordă și cu creșterea temperaturilor de vitrifiere (temperaturi la care rotația legăturilor scheletului devine posibilă, iar materialul se poate comporta ca un elastomer), în ordinea F < Cl < Br [8].

Deși au proprietăți elastomere ideale, poli(dihalo) fosfazenele pot avea o utilizare limitată, datorită stabilității reduse la hidroliză a legăturii *P—X*. În atmosferă umedă ele se degradează treptat, pierzîndu-și elasticitatea, întărindu-se datorită reticulărilor și, în final, descompunîndu-se în acid fosforic, hidracid și amoniac (reacția 3).

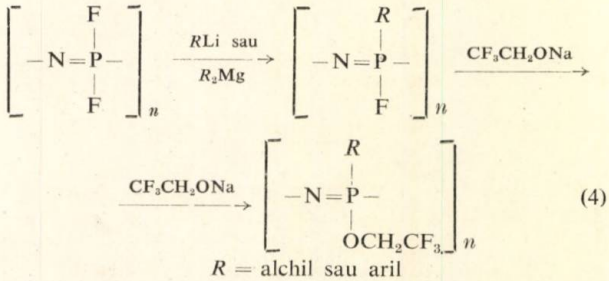


(3)

Cu toate acestea poli(dicloro)fosfazena și poli(difluoro)fosfazena au o importanță deosebită, fiind singurele căi pentru obținerea polimerilor organofosfazenici liniari înalți, prin substituția nucleofilă a atomilor de halogen. Obținerea poli(organo)fosfazenelor cu masă moleculară mare nu este posibilă prin polimerizarea directă a ciclofosfazenelor trimere organosubstituite, deoarece acestea duc prin încălzire la un amestec de oligomeri ciclici (echilibre ciclu—ciclu). Poli(organo)fosfazenele păstrează calitățile conferite de scheletul fosfazenic (flexibilitate, rezistență termică) și evită instabilitatea hidrolitică, prin prezența în polimer a legăturilor stabile la hidroliză: P—C, P—O, P—N.

2. Poli(alchil, aril)fosfazene

Recent au fost sintetizați primii polimeri fosfazenici liniari care conțin legături P—C. Prin reacția (4) s-au obținut copolimeri fosfazenici cu substituenți micști alchil sau aril și fluoroalcoxi [6].



(4)

R = alchil sau aril

Copolimerul $[NP(C_6H_5)_{1,24}(OCH_2CF_3)_{0,76}]_n$ cu masa moleculară medie de $1{,}2 \cdot 10^6$ se prezintă ca un polimer alb, flexibil, care poate forma filme elastice, stabile la hidroliză și rezistente la cald.

3. Poli(alcoxi, ariloxi)fosfazene

Sinteza poli(alcoxi, ariloxi)fosfazenelor se realizează prin substituția totală a atomilor de clor, verificată prin analiză elementară sau prin spectre în infraroșu, din poli(dicloro)fosfazenă nereticulată, cu radicali alcoxi sau ariloxi (reacția 5):

$$[NPCl_2]_n + 2n\ NaOR \longrightarrow [NP(OR)_2]_n + 2n\ NaCl \qquad (5)$$

Poli(dimetoxi)fosfazena, $[NP(OCH_3)_2]_n$, și poli(dietoxi)fosfazena, $[NP(OC_2H_5)_2]_n$ sînt, *v* elastomeri incolori, cu temperaturi joase de vitrifiere (—76, respectiv —84°C), stabili la hidroliză, dar avînd o stabilitate termică redusă. Poli(difenoxi)fosfazena poate forma prin evaporarea soluțiilor filme transparente, flexibile, stabile față de apă, eteri, alcooli, esteri, cetone, hidrocarburi alifatice, soluții concentrate de hidroxid de sodiu. Filmele nu sînt inflamabile, dar se degradează la temperaturi ridicate. Acest polimer are o masă moleculară medie de $3{,}6 \cdot 10^6$ și o temperatură de vitrifiere de —8°C [9, 10]. Analiza conformațională efectuată pe baza interacțiunilor intramoleculare de nelegătură explică atît favorizarea energetică a conformației *cis-trans*-plan determinată din date de raze X pentru poli(difenoxi)fosfazenă, cît și variația temperaturilor de vitrifiere pentru polimerii metoxi-, etoxi- și fenoxifosfazenici.

Folii, fibre și spume flexibile, ignifuge, stabile hidrolitic la temperaturi ridicate se obțin din poli(ariloxi)fosfazene de tipul $[NP(OR)_2]_n$, unde R = *m*- sau *p*-$CH_3C_6H_4$; *m*- sau *p*-ClC_6H_4; *p*-$C_2H_5C_6H_4$; *p*-$CH_3OC_6H_4$, iar n = 20 000—50 000. Temperaturile de vitrifiere ale acestor polimeri sînt cuprinse între —37 și +13°C, iar cele de descompunere între 250 și 400°C [10].

O cumulare de proprietăți similare o prezintă și copolimerii fosfazenici obținuți prin reacția (6):

$$[NPCl_2]_n + n\ NaOR + n\ NaOR' \longrightarrow [NP(OR)(OR')]_n + 2n\ NaCl \qquad (6)$$

unde:

$$R = C_6H_5;\ C_6H_4\text{—}4\text{-}OCH_3$$

$R' = C_6H_4$—R''; R'' = alchil C_1—C_4, alcoxi C_1—C_5

Aceşti copolimeri au masele moleculare peste $1 \cdot 10^6$, temperaturile de vitrifiere între —34 şi +44°C, sînt stabili faţă de apă, baze şi acizi în soluţie apoasă [11]. Copolimerul poli(fenoxi)(amiloxi)fosfazenic are temperatura de vitrifiere —78°C, iar după vulcanizare prezintă o elongaţie la rupere de 50% şi o rezistenţă la tracţiune de 80 kgf·cm^{-2} [12].

4. Poli(fluoroalcoxi)fosfazene

O prezentare aparte a polimerilor fluoroalcoxifosfazenici este necesară datorită numărului lor ridicat, a calităţilor lor deosebite şi, prin urmare, a disponibilităţilor sporite pentru aplicaţii practice [13—15].

Prin reacţii de tipul (5) sau (6) se obţin homopolimeri $[NP(OR_F)_2]_n$, copolimeri $[NP(OR_F)(OR_F')]_n$ sau copolimeri micşti $[NP(OR)(OR_F)]_n$, unde R_F=radical fluoroalcoxi; R=radical alchil sau aril. Studierea mecanismului substituţiei atomilor de clor din fosfazenele ciclice cu substituenţi fluoroalcoxi a arătat că în cazul copolimerilor fluoroalcoxi este mai probabilă formarea unor blocuri homopolimere, decît prezenţa unor secvenţe pur izotactice sau sindiotactice, ceea ce explică microcristalinitatea detectată în anumite cazuri [16].

În continuare sînt prezentaţi cîţiva polimeri caracteristici acestei clase:

Poli(di-trifluoroetoxi) fosfazena, $[NP(OCH_2CF_3)_2]_n$, permite obţinerea de fibre elastice şi folii foarte flexibile, asemănătoare celor de polietilenă. Foliile îşi menţin flexibilitatea între —66 şi +242°C, rezistă la imersare timp de şase luni în apă, alcooli, soluţii concentrate de hidroxid de sodiu, piridină, acid acetic glacial şi sînt extrem de stabile la lumină ultravioletă [9]. Determinarea prin cromatografie de permeaţie de gel a maselor moleculare ale unor probe de polimer menţinute 30 min la diverse temperaturi a stabilit că, la 300°C, se manifestă puternic procesul de depolimerizare. Una dintre căile de explicare a acestui proces, de care depinde stabilitatea termică a poli(halo)fosfazenelor şi poli(alcoxi)fosfazenelor o constituie stabilirea ponderii factorului entropic şi a entalpiei în declanşarea depolimerizării.

Poli(trifluoroetoxi)(heptafluorobutoxi)fosfazena, $[NP(OCH_2CF_3)(OCH_2C_3F_7)]_n$, este un copolimer cu temperatura de vitrifiere de —70°C şi cea de descompunere de 300°C, interval în care îşi menţine proprietăţile fizice şi chimice: elongaţie 800%, rezistenţă la rupere 48 kgf·cm^{-2}, rezistenţă la imersare prelungită în apă fierbinte, solvenţi organici uzuali, acid sulfuric concentrat, alcalii concentrate, piridină, dimetilformamidă. Plasat direct în flacără se înmoaie, dar nu arde [17].

Poli(trifluoroetoxi)(octofluoropentoxi)fosfazena, $[NP(OCH_2CF_3)(OCH_2(CF_2)_4H)]_n$, îşi păstrează flexibilitatea între —50 şi +150°C. Prin vulcanizare se obţine un material cu rezistenţa la tracţiune de 166 kgf·cm^{-2}, elongaţia la rupere 175%, utilizabil peste 1 000 de ore la 150°C şi rezistent la fluide hidrocarbonate. Imersarea în fluide produce modificări în greutate de 0,4—5,7% şi o creştere în volum de 1,9—12,8% [18].

5. Poli(alchilamino, arilamino)fosfazene

Homopolimerii aminofosfazenici se obţin prin substituţia totală a clorului din poli(dicloro)fosfazenă cu amine primare sau secundare (reacţia 7):

$$[NPCl_2]_n + NHRR' \longrightarrow [NP(NRR')_2]_n \qquad (7)$$

unde:

$$R = R' = CH_3, \text{ sau}$$

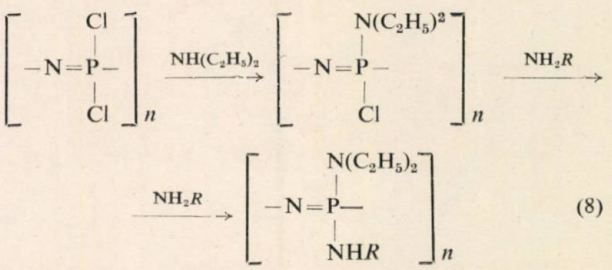
$$R = H;\ R' = CH_3,\ C_2H_5,\ n\text{-}C_3H_7,\ n\text{-}C_4H_9,\ CH_2CF_3$$

Temperaturile de vitrifiere ale acestor poli(alchilamino)fosfazene sînt cuprinse între —4 şi +14°C, iar cele de descompunere sînt peste 100°C. Filmele obţinute prin evaporarea soluţiilor sînt transparente şi nu sînt afectate de apă sau de expunere prelungită în atmosferă [19, 20].

Prin reacţii similare au fost obţinute poli(arilamino) fosfazenele, $[NP(NHAr)_2]_n$, unde $Ar = C_6H_5$; *m*- sau *p*-CH_3—C_6H_4; *m*- sau *p*-C_2H_5—C_6H_4; *m*- sau *p*-C_4H_9—C_6H_4; *m*- sau *p*-CH_3O—C_6H_4; *m*- sau *p*-F—C_6H_4. Deşi temperaturile lor de descompunere sînt mai mari (243—266°C), temperaturile de vitrifiere sînt prea ridicate (53—105°C), astfel încît filmele obţinute din aceşti polimeri sînt casante [21].

Aceste exemple arată influenţa naturii grupărilor laterale asupra proprietăţilor polimerilor fosfazenici. Astfel, temperaturile de vitrifiere ale polifosfazenelor cresc în ordinea $RO < ArO < RNH < ArNH$, unde R=alchil, Ar=aril. Poli(amino)fosfazenele au deci o flexibilitate mai scăzută decît cea a poli(alcoxi) fosfazenelor, fapt ce se explică prin formarea inter- şi intramolecular a legăturilor de hidrogen. De asemenea, temperaturile de descompunere mai scăzute decît în cazul alcoxifosfazenelor dovedesc stabilitatea redusă a grupărilor amino la degradare termică oxidativă.

Copolimerii aminofosfazenici se pot obţine prin reacţia (8):



(8)

unde R = alchil C_1—C_4

Dintre aceşti copolimeri care au mase moleculare de $2{,}3 \cdot 10^5$, temperaturi de vitrifiere cuprinse între —11 şi +8°C şi temperaturi de înmuiere peste 100°C, se pot obţine filme transparente a căror flexibilitate creşte în ordinea $R = CH_3 < C_2H_5 < C_3H_7 < C_4H_9$ [20].

II. Polimeri fosfazenici reticulaţi

Unirea lanţurilor fosfazenice sau a ciclurilor fosfazenice, de obicei prin intermediul derivaţilor polifuncţionali, duce la polimeri fosfazenici reticulaţi

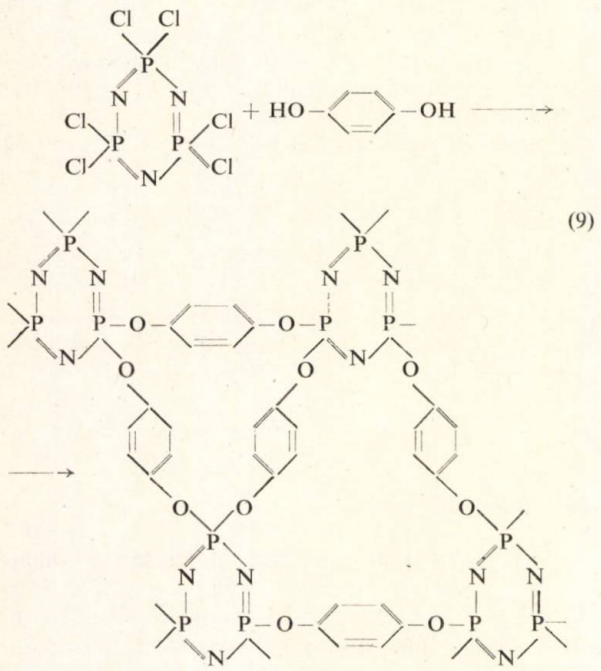
care se prezintă ca materiale cu o rigiditate crescută pe măsura gradului de reticulare, insolubile în solvenți organici și având o stabilitate termică ridicată.

Poli(dihalo)fosfazenele suferă un proces ireversibil de reticulare atunci cînd polimerizarea ciclofosfazenelor este continuată peste un anumit prag (circa 75% din trimer transformat). Polimerii halofosfazenici reticulați rezultă și sub influența umezelii atmosferice asupra polimerilor liniari (reacția 3). Poli(dicloro)fosfazena reticulată se prezintă sub forma unui cauciuc transparent, incolor, dur, insolubil în solvenți organici, dar care este degradat la rîndul său de umezeala atmosferică [1, 22].

Reticularea polimerilor liniari fluoroalcoxifosfazenici prin vulcanizare în prezență de peroxizi are efecte pozitive asupra proprietăților produselor obținute. Acestea își mențin duritatea și rezistența la tracțiune după utilizare la temperatura de 200°C, nu se umflă prin imersare la 150°C în combustibili sau lubrifianți, rezistă la degradare la expunere prelungită în atmosferă cu umiditate relativă de 100%, la 100°C [23].

Ciclurile fosfazenice pot fi reticulate prin rearanjarea grupărilor laterale, un exemplu constituindu-l polimerizarea termică a hexa(octo)etiliminociclotri(tetra)fosfazenei, cînd are loc deschiderea inelului etilimino și reticularea inelelor fosfazenice, obținîndu-se rășini incolore, dure și ignifuge.

Pentru obținerea polimerilor fosfazenici reticulați, cele mai importante sînt însă reacțiile de policondensare între fosfazene ciclice și derivați polifuncționali, îndeosebi compuși aromatici dihidroxilici, cînd are loc obținerea unor polimeri cu rețele tridimensionale (reacția 9).



(9)

În funcție de gradul de reticulare, polimerii obținuți sînt fie polimeri flexibili, fie rășini rigide. Rășinile întărite sînt materiale utile pentru acoperirea suprafețelor, avînd o mare rezistență față de acizi, solvenți organici, fiind flexibili între —55 și 650°C, permițînd folosirea continuă la 250°C și intermitentă la 540°C, avînd rezistență mecanică ridicată și fiind foarte stabile la iradieri de energie înaltă [1, 22].

Ca agenți pentru reticularea fosfazenelor se menționează, pe lîngă diolii și triolii aromatici, formaldehida, fosgenul, melamina, acizii organofosforici, hexaetildisiloxanul ș.a., produsele obținute remarcîndu-se în special prin stabilitate termică foarte bună [24].

III. Concluzii

Polimerii fosfazenici liniari sau reticulați pot fi prelucrați pentru obținerea de cauciucuri, folii, fibre sau materiale plastice pe bază de polifosfazene. Aceste produse păstrează proprietățile caracteristice polimerilor fosfazenici, dintre care cele mai reprezentative sînt: flexibilitate și elasticitate pe domenii largi de temperatură, chiar și la temperaturi foarte scăzute; stabilitate termică pînă la 300°C, sporită în cazul polimerilor reticulați; neinflamabilitate și capacitatea de a conferi proprietăți ignifuge altor polimeri; inerție chimică față de apă, solvenți organici și anumiți reactivi chimici; stabilitate la contactul prelungit cu combustibili și uleiuri în condiții extreme de temperatură; rezistență la radiațiile vizibile, ultraviolete, gamma. Dintre utilizările polimerilor fosfazenici se menționează; folii pentru acoperiri de protecție a suprafețelor și cablurilor, țesături ignifuge impermeabile la apă și ulei, inele și piese de etanșare, garnituri și conducte pentru combustibili etc. justificînd creșterea interesului față de acești polimeri [25, 26].

Bibliografie

1. ALLCOCK, H. R. Heteroatom Ring Systems and Polymers, Academic Press, New York, 1967.
2. ALLCOCK, H. R. Phosphorus-Nitrogen Compounds. Cyclic, Linear and High Polymers Systems, Academic Press, New York, 1972.
3. * * * Brevet U.R.S.S. 531821, 1976; Chem. Abstr. **86**, 1977. 17326.
4. * * * Brevet S.U.A. 3937790, 1976; Chem. Abstr. **84**, 1976. 122595.
5. * * * Brevet R.F.G. 2637534, 1977; Chem. Abstr. **86**, 1977, 140704.
6. ALLCOCK, H. R., PATTERSON, D. B. și EVANS, T. L. J. Am. Chem. Soc., **99**, nr. 18, 1977, p. 6 095.
7. ALLCOCK, H. R., KUGEL, R. L. și STROH, E. G. Inorg. Chem. **11**, nr. 5, 1972, p. 1 120.
8. ALLCOCK, H. R. și ALLEN, R. W. Macromolecules, **9**, nr. 6, 1976, p. 950.
9. ALLCOCK, H. R., KUGEL, R. L. și VALAN, K. J. Inorg. Chem., **5**, nr. 10, 1966, p. 1 709.
10. SINGLER, R. E., HAGNAUER, G. L., SCHNEIDER, N. S., LALIBERTE, B. R., SACHER, R. E. și MATTON, R. W. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., **12**, nr. 2, 1974. p. 433.
11. DIECK, R. L. și GOLDFARB, L. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., **15**, nr. 2, 1977, p. 361.
12. * * * Brevet R.F.G. 2706771, 1977; Chem. Abstr., **87**, 153198, 1977.
13. TATE, D. P. Rubber World, **172**, nr. 6, 1975, p. 41.
14. CONNELLY, T. M. Jr. și GILLHAM, J. K. J. Appl. Polim. Sci., **20**, 1976, p. 473.
15. BECKMAN, J. A. Hule Mex, Plast., **32**, nr. 374, 1977, p. 16.
16. SCHMULTZ, J. L. și ALLCOCK, H. R. Inorg. Chem., **14**, nr. 10, 1975, p. 2433.
17. * * * Brevet S.U.A. 3515688, 1970; Chem. Abstr., **73**, 36299, 1970.
18. TATE, D. P. J. Polym. Sci., Polym. Symp., **48**, 1974, p. 33.
19. ALLCOCK, H. R. și KUGEL, R. L. Inorg. Chem., **5**, nr. 10, 1966, p. 1 716.
20. ALLCOCK, H. R., COOK, W. J. și MACK, D. P. Inorg. Chem., **11**, nr. 11, 1972, p. 2 584.
21. WHITE, J. E., SINGLER, R. E. și LEONE, S. A. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., **13**, nr. 11, 1975, p. 2 531.
22. ALLCOCK, H. R. Chem. Brit., **10**, nr. 4, 1974, p. 118.
23. * * * Brevet S.U.A. 3 945966, 1976; Chem. Abstr., **85**, 22610, 1976.
24. TELEGIN, G. F., KIREEV, V. V. și KORSHAK, V. V. Visokomol. Soedin., Ser. A, **17**, nr. 3, 1975, p. 477.
25. REZZIN, G., OSELLAME, M., BUSULINI, L. și LORA, S. Chim. Ind. (Milan), **58**, nr. 1, 1976, p. 12.
26. ALLCOCK, H. R. Angew. Chem., **89**, nr. 3, 1977, p. 153.

TUDOR OSTROVEANU
CRISTIAN BUCUR

Entalpii pentru hidrocarburi

D.C. 547.21 : 536.5

The paper contains a mathematical model — consisting of relations selected from the speciality literature — which allows to calculate the enthalpy of the pure real gas and the enthalpy of the liquid on the saturation curve as well as the vaporization enthalpy by means of a minimum of data, i.e. constants for determining the enthalpy of the pure ideal gas, the normal boiling temperature, the critical parameters and the molecular weight. The method tested on tens of hydrocarbons from all the classes has shown a deviation from the data published in the relevant literature of 1—3 Kcal/kg, but in most cases the deviation has been under 1 Kcal/kg.

Proiectarea echipamentului de schimb de căldură pentru industria petrolieră şi petrochimică în mod eficient şi economic necesită în primul rînd date cît mai exacte despre entalpii. Aceste date sînt necesare de asemenea, în analize tehnologice, în vederea optimizării proceselor industriale existente, în scopul realizării de economii la combustibili şi utilităţi.

Lucrarea prezintă un model matematic pentru calculul entalpiei lichidului şi al vaporilor la saturaţie, precum şi al entalpiei de vaporizare pentru hidrocarburile componenţi puri, utilizînd un minimum de constante fizice ale acestor componenţi — care se găsesc uşor în literatura de specialitate.

Modelul matematic

1. Calculul entalpiei gazului ideal pur

Relaţia de bază pentru calculul entalpiei gazului ideal pur este următoarea [1]:

$$H^0 = H_0^0 + A(T/100) + B(T/100)^2 + C(T/100)^3 + D(100/T) + E \quad (1)$$

în care:

H^0 este entalpia gazului ideal pur, Btu/lb;

$H_0^0 = 0$, — baza entalpiei, pentru lichidul saturat la —200°F;

A, B, C, D, E — constante;

T — temperatura, °R

2. Calculul presiunii de vapori la saturaţie

Relaţia de bază [2]:

$$\log P_r = -(G/T_r)(1 - T_r^2 + g(1 - T_r)^3) \quad (2)$$

în care:

$T_r = T/T_c$ este temperatura redusă, T, T_c, K;

$P_r = P^s/P_c$ — presiunea redusă; P^s — presiunea de saturaţie;

P_c — presiunea critică, atm.

$$G = 0{,}2471 + 0{,}4525h \quad 10 < P^s < 1500 \text{ mmHg} \quad (3)$$

$$= 0{,}2271 + 0{,}4525h \quad P^s > 1500 \text{ mmHg} \quad (4)$$

$$h = T_{fr}(\log P_c / (1 - T_{fr}))$$

$T_{fr} = T_f/T_c$ temperatura redusă la punctul normal de fierbere

$$g = (h/G - (1 + T_{fr})) / (1 - T_{fr})^2 \quad (5)$$

T_f, T_c — temperatura normală de fierbere, respectiv temperatura critică, K.

3. Corecţia de presiune pentru gazul real pur:

Relaţia de bază este următoarea [3]:

$$H = H^0 - (RT_c/M)(H^0 - H)/RT \quad (6)$$

în care:

H este entalpia gazului real pur la temperatura şi presiunea de saturaţie Btu/lb;

H^0 — din ecuaţia (1);

$R = 1{,}986$ Btu/lb mol° R — constanta gazelor;

T_c — temperatura critică, °R;

M — greutatea moleculară.

$(H^0 - H)/RT$ — termenul adimensional pentru corecţia de presiune, care se calculează cu următoarea relaţie:

$$(H^0 - H)/RT = z_c(\rho_r(2k_0/T_r + 3k_1/T_r^2) + k_2\rho_r^2(1 - 2/T_r^2)) - (b\rho_r - b'\rho_r^2)/(1 - b\rho_r - b'\rho_r^2) \quad (7)$$

unde:

z_c este factorul de compresibilitate critică;

$\rho_r = \rho/\rho_c = V_c/V$ — densitatea redusă;

ρ — densitatea la temperatura dorită, g/cm³;

ρ_c — densitatea la temperatura critică, g/cm³;

V — volumul la temperatura dorită, cm³/mol;

V_c — volumul la temperatura critică, cm³/mol;

$k_0 = 5{,}5$

$$k_1 = \beta - k_0 \quad (8)$$

$$k_2 = 0{,}5(1 - k_0 - \alpha_c + 2\beta) \quad (9)$$

β este o funcție de z_c

$$z_c = \beta(3\beta - 1)(1 + \beta)^3 \quad (10)$$

Soluția cea mai mare pentru ß

$$\alpha_c = 5{,}811 + 4{,}919\,\omega \quad (11)$$

ω — factorul acentric ($= -(\log P^s/P_c) - 1$, la $T_r = 0{,}7$)

$T_r = T/T_c$ — temperatură redusă, T, T_c, °R;

$$b = (3\beta^2 - 6\beta - 1)/(\beta(3\beta - 1)) \quad (12)$$

$$b' = (\beta - 3)/(3\beta - 1) \quad (13)$$

Densitatea redusă $\rho_r = V_c/V$ se calculează din ecuația de stare [4] pentru domeniul T_r, $\rho_r \leqslant 1$.

$$P_r/T_r = -W_1\rho_r^2 - W_2\rho_r^3 + g \quad (14)$$

$$W_1 = k_0/T_r + (\beta - k_0)/T_r^2 \quad (15)$$

$$W_2 = (1 - k_0 - \alpha_c + 2\beta)(1 - 1/T_r^2)/2 \quad (16)$$

$$g = (1 + \beta)^3\rho_r/[\beta(3\beta - 1) - (3\beta^2 - 6\beta - 1)\rho_r + \beta(\beta - 3)\rho_r^2] \quad (17)$$

4. Calculul entalpiei de vaporizare la temperatura și presiunea de saturație

A. Entalpia de vaporizare la temperatura normală de fierbere se calculează cu următoarea relație de bază [5]:

$$\Delta H_{vb} = 2{,}303GRT_c\Delta z_{vb}(1 + T_{fr}^2 + k'(1 + 2T_{fr})); \quad (18)$$

în care s-a notat:

ΔH_{vb} — entalpia de vaporizare la temperatura normală de fierbere, cal/mol;

$$G = 0{,}2471 + 0{,}1965a \quad (19)$$

$$\Delta z_{vb} = 1 - 0{,}97/P_cT_{fr} \quad (20)$$

$$k' = (a/2{,}303G - (1 + T_{fr})) \quad (21)$$

$$a = (T_{fr}\ln P_c)/(1 - T_{fr}) \quad (22)$$

$T_{fr} = T_f/T_c$ — temperatura redusă la punctul normal de fierbere;

T_f, T_c — temperatura normală de fierbere respectiv, temperatura critică, K;

P_c — presiunea critică, atm;

R = 1,986 cal/mol K, constanta gazelor.

B. Entalpia de vaporizare la temperatura și presiunea de saturație se calculează cu următoarea relație de bază [6]:

$$\Delta H_{vap} = k(T_c - T)^n, \quad (23)$$

în care s-a notat:

ΔH_{vap} este entalpia de vaporizare la temperatura dorită și presiunea de saturație, cal/mol.

$n = 0{,}74\ T_{fr} - 0{,}116$ pentru $0{,}57 < T_{fr} \leqslant 0{,}71$

$= 0{,}30$ pentru $T_{fr} < 0{,}57$

$= 0{,}41$ pentru $T_{fr} > 0{,}71$

k — o constantă care se calculează utilizînd valoarea obținută cu ecuația (18) și introdusă în ecuația (23).

Modul de calcul

1. Se alege o temperatură T.

2. Se calculează H° din relația (1) la temperatura T aleasă.

3. Se calculează P_r din relația (2) la temperatura T aleasă.

4. Se calculează k_1, k_2, β (sau se ia din literatură), ω (sau se ia din literatură), α_c, b și b' cu relațiile (8)—(13).

5. Se calculează ρ_r din relația (14) la temperatura T aleasă și la P_r calculat la punctul 3.

6. Se calculează raportul $(H^0—H)/RT$ din relația (7).

7. Se calculează H din relația (6).

8. Se calculează ΔH_{vb} din relația (18).

9. Se calculează ΔH_{vap} din relația (23).

10. Se transformă H din relația (6) și ΔH_{vap} din relația (23) în kcal/kg, care se vor nota respectiv H^v și $\Delta H'_{vap}$.

11. Se calculează entalpia lichidului la temperatura T aleasă și la presiunea de saturație corespunzătoare:

$$H^L = H^v - \Delta H'_{vap}, \text{ kcal/kg} \quad (24)$$

Exemplu de calcul

Să se calculeze entalpia vaporilor, entalpia lichidului și entalpia de vaporizare pe curba de saturație pentru *n*-hexan la 80°C.

Constantele M, T_f, T_c, P_c, V_c, z_c, ω și β sînt luate din API.

Conform „modului de calcul"

1. Temperatura = 80°C = 353,15 K = 178°F = 635°R.

2. Înlocuind valorile constantelor [1] din ecuația (1) rezultă:

$$H^0 = 0 + 7{,}81747(635/100) + 3{,}4444(635/100)^2 - 4{,}08828\cdot10^{-2}(635/100)^3 + 18{,}71184(100/635) + 143{,}979 = 325{,}3 \text{ Btu/lb}$$

3. $T_{fr} = 341{,}88/507{,}45 = 0{,}6737$; $T_r = 353{,}15/507{,}45 = 0{,}6959$

$h = 0{,}6737(\log 29{,}73)/(1 - 0{,}6737) = 3{,}042$ ec. (4)

$G = 0{,}2471 + 0{,}4525\cdot3{,}042 = 1{,}623$ ec. (3)

$g = (3{,}042/1{,}623 - (1 + 0{,}6737))/(1 - 0{,}6737)^2 = 1{,}8835$ ec. (5)

$\log P_r = -(1{,}623/0{,}6959)(1 - 0{,}6959^2 + 1{,}8835\cdot(1 - 0{,}6959)^3)$

$P_r = 0{,}0471$; $P^s = 0{,}0471\cdot29{,}73 = 1{,}403$ atm ec. (2)

4. $k_1 = 7{,}43 - 5{,}5 = 1{,}93$ ec. (8)

$\alpha_c = 5{,}811 + 4{,}919\cdot0{,}3007 = 7{,}29$ ec. (11)

$k_2 = 0{,}5\,(1 - 5{,}5 - 7{,}29 + 2.7{,}43) = 1{,}535$ ec. (9)

$b = (3\cdot7{,}43^2 - 6\cdot7{,}43 - 1)/(7{,}43\,(3\cdot7{,}43 - 1)) = 0{,}7588$ ec. (12)

$b' = (7{,}43 - 3)/(3\cdot7{,}43 - 1) = 0{,}2081$ ec. (13)

$W_1 = 5{,}5/0{,}6959 + (7{,}43 - 5{,}5)/0{,}6959^2 = 11{,}888$ ec. (15)

$W_2 = (1 - 5{,}5 - 7{,}29 + 2\cdot7{,}43)(1 - 1/0{,}6959^2)/2 = -1{,}6344$ ec. (16)

5. $0{,}0471/0{,}6959 = -11{,}888\,\rho_r^2 - (-1{,}6344)\,\rho_r^3 + g$ ec. (14)

Tabelul 1

kcal/kg

Nr.	Component	T°,C	H^V			H^L			$\Delta H'_{vap}$		
			API	Valori obținute	Diferența	API	Valori obținute	Diferența	API	Valori obținute	Diferența
1	Metan	−99	101,17	103,27	2,1	29,46	31,39	1,93	71,71	71,88	0,17
2	Etan	−68,6	145,65	144,89	0,7	35,02	34,58	0,44	110,63	110,31	0,28
3	Propan	10	160,66	157,26	3,4	72,27	66,74	5,53	88,39	90,52	2,13
4	*n*-Butan	50	171,78	171,43	0,3	92,28	91,06	1,22	79,49	80,37	0,88
5	2*m*-Propan	50	165,66	165,68	0,0	94,51	94,22	0,29	71,15	71,46	0,31
6	*n*-Pentan	100	189,01	189,73	0,7	117,85	118,97	1,12	71,16	70,77	0,39
7	2*m*-Butan	100	181,23	182,53	1,3	116,19	116,88	0,69	65,04	65,65	0,61
8	*n*-Hexan	100	186,79	187,97	1,2	113,41	114,09	0,68	73,38	73,88	0,50
9	*n*-Heptan	150	206,24	206,28	0,0	140,09	140,75	0,64	66,15	65,53	0,62
10	*n*-Octan	200	230,70	233,12	2,4	172,89	175,77	2,88	57,81	57,35	0,46
11	Ciclohexan	200	203,46	205,41	1,9	145,09	144,52	0,57	58,37	60,89	2,52
12	Etilena	0	130,08	136,40	6,3	87,83	85,93	1,90	42,25	50,48	8,23
13	Propilena	0	153,43	154,42	1,0	62,26	63,78	1,52	91,17	90,64	0,53
14	1-Butenă	80	175,67	176,81	1,1	107,85	106,92	0,93	67,82	69,88	2,06
15	*cis*2-Butenă	80	176,78	176,63	0,1	99,51	98,29	1,22	77,27	78,33	1,06
16	*trans*2-Butenă	80	183,45	180,53	2,9	106,73	99,32	7,41	76,71	81,21	4,50
17	2m-Propenă	80	181,23	182,21	1,0	113,41	112,91	0,50	67,82	69,30	1,48
18	Benzen	200	201,80	204,31	2,5	133,97	135,08	1,11	67,82	69,23	1,41
19	Toluen	240	219,03	221,07	2,0	158,99	160,42	1,44	60,03	60,65	0,62

Obs. Diferența este dată în valori absolute.

$$g = (1 + 7{,}43)^3 \rho_r / (7{,}43(3 \cdot 7{,}43 - 1) - (3 \cdot 7{,}43^2 - 6 \cdot 7{,}43 - 1)\rho_r + 7{,}43(7{,}43 - 3)\rho_r^2) \quad \text{ec. (17)}$$

Eliminînd pe g din ecuațiile (14) și (17) rezultă o ecuație de grad superior în ρ_r care se rezolvă iterativ pe calculatorul electronic și se alege soluția cea mai mică pentru $\rho_r = 0{,}01873$

$$6.\ (H^0 - H)/RT = 0{,}264\,(0{,}01873\,(2 \cdot 5{,}5/0{,}6959 + 3.1{,}93/0{,}6959^2) + 1{,}535 \cdot 0{,}01873^2\,(1 - 2/0{,}6959^2)) - (0{,}7588 \cdot 0{,}01873 - 0{,}2081 \cdot 0{,}01873^2)/(1 - 0{,}7588 \cdot 0{,}01873 + 0{,}2081 \cdot 0{,}01873^2) = 0{,}1225 \quad \text{ec. (7)}$$

$$7.\ H = 325{,}3 - (1{,}986 \cdot 913{,}41/86{,}178) \cdot 0{,}1225 = 322{,}7 \text{ Btu/lb} \quad \text{ec. (6)}$$

$$8.\ a = (0{,}6737 \cdot \ln 29{,}73)/(1 - 0{,}6737) = 7{,}004 \quad \text{ec. (22)}$$

$$G = 0{,}2471 + 0{,}1965 \cdot 7{,}004 = 1{,}6234 \quad \text{ec. (19)}$$

$$\Delta z_{vb} = 1 - 0{,}97/29{,}73 \cdot 0{,}6737 = 0{,}9517 \quad \text{ec. (20)}$$

$$k' = (7{,}004/2{,}303 \cdot 1{,}6234 - (1 + 0{,}6737)) = 0{,}1996 \quad \text{ec. (21)}$$

$$\Delta H_{vb} = 2{,}303 \cdot 1{,}6234 \cdot 1{,}986 \cdot 507{,}45 \cdot 0{,}9517\,(1 + 0{,}6737^2 + 0{,}1996\,(1 + 2 \cdot 0{,}6737)) = 6893{,}5 \text{ cal/mol} \quad \text{ec. (18)}$$

$$9.\ \Delta H_{vap} = 976{,}8\,(507{,}45 - 353{,}15)^{0{,}3826} = 6715{,}5 \text{ cal/mol} \quad \text{ec. (23)}$$

$$10.\ H^v = 322{,}7 \cdot 0{,}5556 = 179{,}3 \text{ kcal/kg}$$

$$\Delta H'_{vap} = 6715{,}5/86{,}178 = 77{,}92 \text{ kcal/kg}$$

$$11.\ H^L = 179{,}3 - 77{,}92 = 101{,}38 \text{ kcal/kg}$$

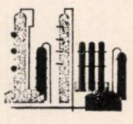
În tabelul 1 sînt prezentate comparativ valorile obținute cu metoda descrisă, pentru 19 hidrocarburi, la diferite temperaturi și datele citite din diagramele date de API.

Concluzii

S-a prezentat un model matematic pentru calculul entalpiei de vaporizare, al entalpiei lichidului și vaporilor pe curba de saturație. Ecuațiile din model permit să se calculeze separat, după necesități, entalpia gazului ideal pur (ecuația 1), tensiunile de vapori (ecuația 2), entalpia de vaporizare la punctul normal de fierbere și la alte temperaturi. Datele necesare și suficiente pentru utilizarea modelului matematic prezentat sînt: constantele din ecuația (1), parametrii critici, temperatura de fierbere și greutatea moleculară — aceste date se găsesc ușor în literatura de specialitate. Modelul matematic prezentat poate fi utilizat operativ pe calculatorul electronic.

Bibliografie

1. * * * Technical Data Book, API, 1970, 7—7.
2. REID, R. C., SHERWOOD, K. THOMAS, The Properties of Gases and Liquids, McGrow-Hill Book Company, 1966, p. 125.
3. * * * Technical Data Book, API, 1970, 7—87.
4. REID, R. C., SHERWOOD, K. THOMAS, The Properties of Gases and Liquids, McGrow-Hill Book Company, 1966, p. 79.
5. REID, R. C., SHERWOOD, K. THOMAS, The Properties of Gases and Liquids, McGrow-Hill Book Company, 1966, p. 144.
6. REID, R. C., SHERWOOD, K. THOMAS, The Properties of Gases and Liquids, McGrow-Hill Book Company, 1966, p. 148.



VALERIU JUMANCA

Studiul cinetic al reacțiilor succesive determinate de baze tari la lactonitril și acetoncianhidrină în mediu apos

D.C. 547.47-052:541.124

The object of the paper is the kinetic study, both theoretical and experimental, of the successive reactions of elimination, aldolic condensation, hydrolysis of sodium cyanide and polymerization of the hydrocyanic acid to lactonitrile and acetonecyanhydride in aqueous medium alkalinised with sodium hydroxide, reactions which are helpful in recovering and turning to account these cyanhydrides from the residues resulting from the fabrication of acrylonitrile.

Reacțiile succesive de eliminare E 2 și condensare aldolică la lactonitril și acetoncianhidrină în mediu apos

Reacția de eliminare a acidului cianhidric la lactonitril și acetoncianhidrină în soluție apoasă alcalinizată cu hidroxid de sodiu este succedată de reacția de condensare aldolică:

$$CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{\overset{|}{C}}-CN + NaOH \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} CH_3-\overset{|}{C}=O + NaCN +$$

$$+ NaOH \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftarrows}} Na^+ \left[\overline{\ddot{C}}H_2-\overset{|}{C}=\ddot{O}: \leftrightarrow CH_2=\overset{|}{C}-\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}:^-\right] +$$

$$+ H_2O \xrightarrow[CH_3-C=O]{k_3} \begin{matrix} \text{aldol} + HO^- \\ \text{diacetonalcool} + HO^- \end{matrix}$$

(I)

Carbanionul mezomer generat în primă etapă se adiționează la componenta carbonilitică formînd aldolul respectiv, diacetonalcoolul. Condensarea aldolică a aldehidei acetice și acetonei în mediu bazic este reversibilă, echilibrul fiind deplasat înspre produsul de condensare [[1—6]].

Vitezele reacțiilor de condensare stabilite prin metoda stării staționare sînt date de ecuațiile [6]:

$$\frac{d[\text{aldol}]}{dt} = k_2 [CH_3CHO] [HO^-] \quad (1)$$

$$\frac{d[\text{diacetonalcool}]}{dt} = \frac{k_2 k_3}{k_{-2}} [CH_3 COCH_3]^2 [HO^-] \quad (2)$$

Pentru simplificare, reacțiile succesive de eliminare și condensare aldolică (I) se redau sub forma:

$$A + B \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} C + D + B \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftarrows}} E + H \xrightarrow{k_3}$$

$$\xrightarrow{k_3} \begin{matrix} x \text{ aldol} + HO^- \\ x \text{ diacet.} + HO^- \end{matrix}$$

(II)

Ecuația de viteză a reacției reversibile de eliminare E2 [7] este în acest caz dată de expresia:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A][B] - k_{-1}[C][D] \quad (3)$$

Pentru condițiile inițiale $[A] = a$; $[B] = b$; $[C] = 0$; $[D] = 0$; $t = 0$, respectiv pentru x moli/l de componente A și B transformate în C și D la $t = t$, ecuația (3) devine:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x)(b - x) - k_{-1}x^2 \quad (4)$$

respectiv:

$$\int_0^x \frac{dx}{k_1 ab - k_1(a + b)x + (k_1 - k_{-1})x^2} = \int_0^t dt \quad (5)$$

se notează:

$$\alpha = k_1 - k_{-1}; \quad \beta = -k_1(a + b); \quad \gamma = k_1 ab$$

$$\delta = \beta^2 - 4\alpha\gamma; \quad m_1 = \beta + \sqrt{\delta}; \quad m_2 = \beta - \sqrt{\delta}$$

soluțiile sînt:

$$t = \frac{1}{\sqrt{\delta}} \ln \left| \frac{(2\alpha x + \beta - \sqrt{\delta})(\beta + \sqrt{\delta})}{(2\alpha x + \beta + \sqrt{\delta})(\beta - \sqrt{\delta})} \right| \quad (6)$$

$$x = \frac{2\gamma\left(1 - e^{t\sqrt{\delta}}\right)}{m_2 e^{t\sqrt{\delta}} - m_1} \quad (7)$$

Ecuația cinetică a reacției succesive de condensare aldolică la lactonitril se stabilește în baza ecuației (1) și a relației (II):

$$\frac{dx \text{ aldol}}{dt} = k_2 x(b - x) = k_2(bx - x^2) \quad (8)$$

Timpul de inducție, τ max. [8], pentru aldehida acetică, calculat din condițiile: $\frac{d(x - x \text{ aldol})}{dt} = 0$;

$x_{aldol} < x$ şi x_{aldol} să aibă un maxim (fig. 1), condiţie valabilă dacă se are în vedere atît reversibilitatea reacţiei de condensare aldolică, cît şi reversibilitatea reacţiei de eliminare, este dat de relaţia (9), obţinută prin introducerea soluţiei x_{II} în ecuaţia (6):

$$\tau \text{ max.} = \frac{1}{\sqrt{\delta}} \ln \left| \frac{(2\alpha x_{II} + \beta - \sqrt{\delta})(\beta + \sqrt{\delta})}{(2\alpha x_{II} + \beta + \sqrt{\delta})(\beta - \sqrt{\delta})} \right| \quad (9)$$

în care:

$x_{II} = [x]_{max.}$ este soluţia pozitivă a ecuaţiei de ordinul doi obţinută la derivare:

$$x_{II} = \frac{k_2 b + k_1(a+b) - \sqrt{(k_2 b + k_1 a + k_1 b)^2 + 4k_1 ab(k_{-1} + k_2)}}{-2\,(k_{-1} + k_2)} \quad (10)$$

Timpul de inducţie, τ max., pentru aldehida acetică calculat din condiţia $\frac{d^2x \text{ aldol}}{dt^2} = 0$, este:

$$\frac{d^2x \text{ aldol}}{dt^2} = k_2 \frac{dx}{dt}(b - 2x) = 0$$

$$\frac{dx}{dt} = 0 \quad \text{nereal fizic}$$

$b - 2x = 0$, real fizic, cu condiţia ca b să fie echivalent cu a, respectiv a şi b să fie în raport molar 1/1:

$$x' = \frac{b}{2} = [x] \text{ max.} = \frac{a}{2} \quad (11)$$

τ max. se obţine prin introducerea soluţiei x' în ecuaţia (6).

Ecuaţia de viteză a reacţiei succesive de condensare aldolică la acetoncianhidrină se stabileşte pe baza ecuaţiei (2) şi a relaţiei (II):

$$\frac{dx \text{ diacet}}{dt} = \frac{k_2 k_3}{k_{-2}} x^2 (b - x) = \frac{k_2 k_3}{k_{-2}} (bx^2 - x^3) \quad (12)$$

Timpul de inducţie, σ max, pentru acetonă, calculat din condiţia $\frac{d^2x \text{ diacet}}{dt^2} = 0$, este:

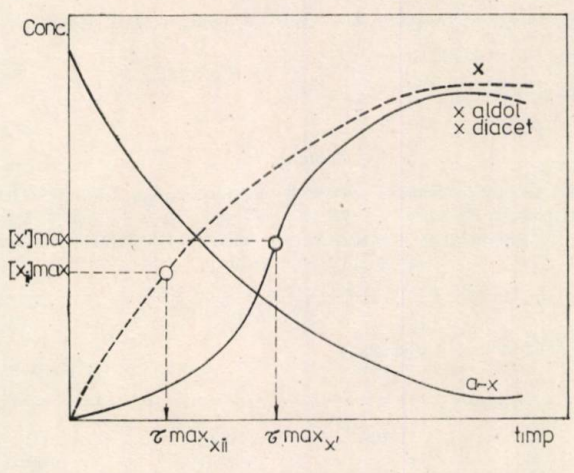


Fig. 1. Curbele cinetice ale reacţiilor succesive de eliminare şi condensare aldolică la lactonitril şi acetoncianhidrină

$$\frac{d^2x \text{ diacet}}{dt^2} = \frac{k_2 k_3}{k_{-2}} \cdot x \cdot \frac{dx}{dt}(2b - 3x) = 0$$

$x = 0$ nereal fizic

$$\frac{dx}{dt} = 0 \text{ nereal fizic}$$

$2b - 3x = 0$, real fizic cu condiţia ca b să fie echivalent cu a respectiv a şi b să fie în raport molar 1/1:

$$x' = \frac{2}{3} b = [x] \text{ max.} = \frac{2}{3} a \quad (13)$$

τ max. se obţine prin introducerea lui x' în ecuaţia (6).

Din relaţiile (11) şi (13) rezultă că concentraţiile maxime ale produselor intermediare, aldehida acetică şi acetona, sînt egale cu 1/2, respectiv 2/3 din concentraţia echivalentă de lactonitril, respectiv acetoncianhidrină, concentraţii ce pot fi atinse numai atunci cînd raportul molar cianhidrină / NaOH este este 1/1.

Cu această condiţie se poate controla cinetic reacţia de eliminare E 2 la lactonitril şi acetoncianhidrină în soluţie apoasă şi se poate separa cu randamente mari derivatul carbonilic, prin alcalinizare cu hidroxid de sodiu şi antrenare concomitentă cu abur, la temperaturi de peste 90°C (tabelul 1). Cantitatea mică de cianhidrină antrenată din sistemul de reacţie se explică prin viteza mare a reacţiei de eliminare E 2, k_1 lacton. şi k_1 acetone. la 94°C este 0,563 l/mol s. respectiv 0,231 l/mol s [9].

Reacţiile succesiv-paralele de hidroliză a cianurii de sodiu şi de polimerizare a acidului cianhidric

Paralel cu reacţiile succesive de eliminare E 2 şi condensare aldolică la lactonitril şi acetoncianhidrină în mediu apos, în prezenţă de hidroxid de sodiu, au loc şi reacţiile succesive de hidroliză a cianurii de sodiu şi polimerizare a acidului cianhidric (acidul cianhidric este transformat de urme de substanţe alcaline în polimeri nedefiniţi):

$$CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{C}-CN + NaOH \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} CH_3-\overset{|}{C}=O + NaCN +$$

$$+ H_2O \underset{k_{-2}}{\overset{K, k_2}{\rightleftarrows}}$$

$$\underset{k_{-2}}{\overset{K, k}{\rightleftarrows}} NaOH + HCN \xrightarrow{k_3} \text{polimeri nedefiniţi}$$

(III)

Viteza reacţiei de hidroliză este dată de ecuaţia:

$$-\frac{d[NaCN]}{dt} = k_2 [NaCN]\,[H_2O] - k_{-2}[NaOH]\,[HCN] \quad (14)$$

Variaţia concentraţiei acidului cianhidric din sistem, determinată de reacţiile succesive de hidroliză

Tabelul 1

DATE EXPERIMENTALE PRIVIND REALIZAREA REACȚIEI DE ELIMINARE LA LACTONITRIL ÎN SOLUȚIE APOASĂ LA $t = 103°C$ PRIN ALCALINIZARE CU HIDROXID DE SODIU ȘI ANTRENARE CONCOMITENTĂ CU ABUR, CONCENTRAȚIA LACTONITRILULUI ESTE EXPRIMATĂ ÎN g/l ALDEHIDĂ ACETICĂ (A. Ac) ȘI CN^- ECHIVALENTE

Nr. crt	Separarea aldehidei acetice prin antrenare cu abur și condensare				Separarea acidului cianhidric prin acidularea reziduului, antrenare cu abur și condensare	
	compoziția soluției inițiale CN^-, g/l A.Ac, g/l	volum soluție inițială, ml	compoziție condensat CN^-, g/l A.Ac. g/l	volum condensat, ml	compoziție condensat HCN, g/l	volum condensat, ml
1	CN^- . . . 2,76 A.Ac . . . 4,6	250	CN^- . . . 0,062 A.Ac . . . 11,7	93	3,41	100
2	CN^- . . . 2,76 A.Ac . . . 4,6	250	CN^- . . . 0,041 A.Ac . . . 15,2	65	5,57	72

și polimerizare, este dată (dacă se admite că V polimerizare $= k_3$ [HCN]) de ecuația:

$$\frac{d[HCN]}{dt} = k_2'[NaCN] - k_{-2}[NaOH][HCN] - k_3[HCN] \quad (15)$$

$[H_2O] \gg [NaCN]$ respectiv $k_2'[H_2O] = k_2'$

Din datele experimentale prezentate în tabelul 1 privind separarea aldehidei acetice și a acidului cianhidric prin alcalinizarea cu hidroxid de sodiu a soluției apoase de lactonitril (în raport molar lactonitril : hidroxid de sodiu, 1:1) și antrenare concomitentă cu abur, urmată de acidularea reziduului cu acid clorhidric și o nouă antrenare, se remarcă următoarele aspecte:

1) cantitatea mică (concentrația mică de ioni $\ominus C \equiv \ddot{N}$) de lactonitril și acid cianhidric ieșită din sistemul de reacție prin antrenare cu abur timp de 30 de min;

2) randamentul slab de recuperare a acidului cianhidric din reziduu după această antrenare, respectiv 49—58%;

3) formarea în cantitate mare a polimerului amorf de culoare brună.

Aceste date și observații experimentale atestă viteza mare a reacției de eliminare E 2 și permit să se tragă următoarele concluzii privind cinetica reacțiilor succesive de hidroliză a cianurii de sodiu și polimerizare a acidului cianhidric:

1) etapa determinantă de viteză la formarea polimerului o constituie hidroliza cianurii de sodiu;

2) acidul cianhidric rezultat din reacția de hidroliză se transformă rapid în polimer.

Din ecuația de echilibru al reacției de hidroliză a cianurii de sodiu:

$$K = \frac{[NaOH]\,[HCN]}{[NaCN]\,[H_2O]} = \frac{k_2'}{k_{-2}} \quad (16)$$

rezultă:

$$[HCN] = \frac{k_2'\,[NaCN]}{k_{-2}[NaOH]} \quad (17)$$

Ca urmare, ecuația de viteză admisă pentru polimerizarea acidului cianhidric devine:

$$\frac{dx\ polim}{dt} = \frac{k_3 k_2'\,[NaCN]}{k_{-2}\,[NaOH]} \quad (18)$$

Reiese, deci, că pierderile de acid cianhidric prin polimerizare scad cu creșterea concentrației în hidroxid de sodiu (fapt de altfel cunoscut și utilizat în practică la conservarea cianurii de sodiu în mediu apos). Concentrația în hidroxid de sodiu nu poate fi, însă, considerabil mărită, deoarece scade randamentul de separare a derivaților carbonilici, care, după cum s-a arătat, este optim la raportul molar cianhidrină/hidroxid de sodiu = 1/1.

Randamentele cele mai bune de recuperare (de peste 90%), atît pentru cianura de sodiu, cît și pentru aldehida acetică, din apele reziduale cu conținut de lactonitril, prin alcalinizare cu hidroxid de sodiu și antrenare concomitentă cu abur, la un pilot cu capacitatea de 800 l/h ape reziduale, s-au obținut la pH = 10 [7].

În acest sens, pentru calculele tehnice s-a stabilit pe calculator funcția experimentală:

$x_{polim} = f$(concentrația inițială în lactonitril, timp) pH = 10 și $t = 100°C$ (tabelul 2):

$$x_{polim} = a - e^{(\beta_0 + \beta_1 t + \beta_2 t^2)} \quad (19)$$

în care:

a este concentrația inițială de lactonitril, mg/l CN^-;

t — min

$\beta_0 = 7{,}79$ pentru $a = 2409$; pentru $a \neq 2409$

$\beta_1 = -4{,}02 \times 10^{-2}$ $\qquad \beta_0 = \dfrac{\lg a}{0{,}434}$

$\beta_2 = 6{,}31 \times 10^{-4}$

Tabelul 2

DATE EXPERIMENTALE PRIVIND DEGRADAREA LACTONITRILULUI (CN^-) ÎN SOLUȚIE APOASĂ LA pH = 10 ȘI $t = 100°C$, RESPECTIV HIDROLIZA CIANURII DE SODIU ȘI POLIMERIZAREA ACIDULUI CIANHIDRIC

Timp, min	Concentrația CN^-, mg/l		
	concentrația inițială, a	$a - x_{polim.}$	$x_{polim.}$
0	2409	2 409	0
5	—	2 010	399
10	—	1 802	607
20	—	1 352	1 057
30	—	1 300	1 109

Partea experimentală

Într-o instalație de laborator compusă dintr-un balon de antrenare termostatat la 100°C, conținînd soluție apoasă de lactonitril și prevăzut cu un sistem de dispersie racordat la un generator de abur și un refrigerent descendent racordat la un balon de captare, ambele cu răcire la 0—1°C, se introduce soluție apoasă de hidroxid de sodiu de concentrație 25%, în raport molar hidroxid de sodiu : lactonitril = 1 : 1. Concomitent se începe antrenarea cu abur, care se menține timp de 30 min. Produsul de antrenare se colectează în balonul de captare. În a doua etapă, în balonul de antrenare se introduce acid chlorhidric, în raport molar 1 : 1 față de hidroxidul de sodiu, respectiv lactonitrilul din prima etapă și se face antrenarea cu abur. Acidul cianhidric se colectează, de asemenea, în balonul de captare. Concentrația în aldehidă se determină prin analiză la cromatograful cu detectoare de ionizare în flacără, concentrația în ioni $C \equiv \dot{\ddot{N}}$, prin metoda Liebig [10,], iar concentrația în acid cianhidric, prin metoda Volhard [10].

Randamentele bune de recuperare a aldehidei acetice, 95% la experimentarea nr. 1 și 86% la experimentarea nr. 2 (tabelul 1), sînt o urmare, așa cum s-a arătat, atît a vitezei mari a reacției de eliminare E 2, cît și a vitezei mari de deplasare a echilibrului eliminare — adiție în sensul reacției de eliminare și, respectiv, al perioadei de inducție mari de formare a aldolului, datorită antrenării aldehidei acetice din sistemul de reacție.

Din datele experimentale prezentate în tabelul 1 rezultă, de asemenea, că randamentele de recuperare, respectiv perioada de inducție pentru formarea aldolului sînt considerabil afectate, după cum era de prevăzut, de viteza de antrenare, respectiv de debitul de abur (volumul condensatului).

Datele experimentale privind degradarea lactonitrilului în soluție apoasă la $pH = 10$ și $t = 100°C$, respectiv hidroliza cianurii de sodiu și polimerizarea acidului cianhidric (tabelul 2), s-au obținut la aceeași instalație de laborator, unde la timpul dat s-a acidulat cu acid clorhidric amestecul de reacție, după care s-a antrenat cu abur și, respectiv, s-a dozat acidul cianhidric în produsul condensat și colectat.

Compoziția reziduului după alcalinizare și antrenare cu abur timp de 30 min.

1. A.Ac. 0,0094%
2. CN^- . . . . 49—58% din cantitatea inițială
3. Polimer amorf de culoare brună în cantitate mare.

Bibliografie

1. BRESLOW, R. Organic Reaction Mechanism, W.A. Benjamin, inc. New York, Amsterdam, 1966, p. 105, 173.
2. FIESER, L. F. și FIESER, M. Advanced Organic Chemistry, Reinhold Publishing Corporation, London, 1962, p. 457.
3. FIESER, L. F. și FIESER, M. Organische Chemie; 2 Verbesserte Auflage Verlag Chemie, Weinheim, 1972, p. 549.
4. ERNEST, I. Bindung Struktur und Reacktionsmechanismen in der Organischen Chemie, Spinger-Verlag, Wien, New-York, 1972, p. 195.
5. BADEA, F. Mecanisme de reacție în chimia organică, ed. a II-a, Ed. științifică, București, 1973, p. 539.
6. NENIȚESCU, C. D. Chimie organică. I, ed. a VI-a, Ed. didactică și pedagogică, București, 1966, p. 666.
7. JUMANCA, V. Rev. Chim, **26**, 1975, p. 273.
8. SCHNEIDER, I. A. Cinetică chimică, Ed. didactică și pedagogică, București, 1974, p. 134.
9. JUMANCA, V. Date nepublicate.
10. LITEANU, C. Chimie analitică cantitativă. Volumetrie. Ed. didactică și pedagogică, București, 1969, p. 500, 548.

* * *

brevete

LOȚIUNE TONICĂ PENTRU TEN
BREVET R.S.R. Nr. 66449

Invenția se referă la o loțiune tonică utilizată pentru îngrijirea tenului.

Loțiunea tonică pentru ten este constituită din 1—2% lanolină etoxilată, 1—6% extract hidrosolubil de *Hippophae rhamnoides*, 1—4% propilenglicol, 0,1—0,3% compoziție de parfumare și 87,7—96,9% apă.

Invenția prezintă avantajul că datorită conținutului bogat în vitamine, glicozide, acizi organici și flavone, a extractului de *Hippophae rhamnoides* se obține o loțiune compatibilă cu epiderma, cu acțiune hidratantă, biostimulatoare și trofodermică.

Dosar nr. 81449
Data înregistrării: 19.02.1975
Data publicării: 2.08.1978
Int. Cl.[2]: A 61 K 7/00
Titular:
Fabrica de produse cosmetice „Miraj", București.

UNGUENT ANALGETIC ȘI ANTIMIGRENOS
BREVET R.S.R. Nr. 66574

Invenția de față se referă la un unguent analgetic și antimigrenos, cu efect puternic calmant.

Produsul — în scopul realizării unei acțiuni calmante superioare și de durată — asociază camforul cu eucaliptolul, mentolul, uleiul de Cinnamom, eugenolul, fenilbutazona, uleiul de Hiosciam, vitamina PP, anestezina și boraxul și se aduc la forma de unguent.

Unguentul, conform invenției, este indicat în cefalee, nevralgii de trigemen și faciale, mialgii, flebite.

Unguentul își datorește acțiunea puternic calmantă acțiunii revulsive a camforului, eucaliptolului, mentolului, uleiului de Cinnamom și eugenolului, acțiunii antiinflamatorii a fenilbutazonei, acțiunii analgetice a uleiului de Hiosciam și anestezinei, precum și acțiunii hiperemiante a vitaminei PP.

Dosar nr.: 83.707
Data înregistrării: 24.10.1975
Data publicării: 3.08.1978
Int. Cl.[2]: A 61 K 31/00
Titular:
Întreprinderea de antibiotice, Iași.

VALERIU VOICULESCU
GAVRIL NIAC

Analiza unor reacţii de importanţă industrială cu ajutorul curbelor de afinitate nulă

D.C. 541. 124

A classification of reactions is given, using the shape of zero affinity curves in lg p and T coordinates as a classification criterion. These curves divide the ln $p \times T$ plane in two regions. One of these regions corresponds to conditions under which the reaction is thermodynamically possible, the other to those under which the equilibrium conversion is small or negligible. There are 12 types of zero affinity curves. 45 reactions of industrial importance are discussed within the framework of this classification.

Afinitatea chimică ΔG_T^p, prin semnul ei, indică posibilitatea sau imposibilitatea realizării unei reacţii izolate. În convenţia de semne universal acceptată, valorile negative indică faptul că reacţia este termodinamic posibilă, iar valorile pozitive — imposibilitatea realizării ei. Afinitatea în apropierea lui zero arată că avem de-a face cu un echilibru, a cărui constantă K_x ca valoare este în apropierea lui 1. Cu cît valoarea afinităţii este mai negativă, cu atît conversia reactanţilor spre produse de reacţie este mai avansată, iar K_x are o valoare mai mare.

Valoarea afinităţii şi, mai ales, semnul ei sînt date de valorile şi semnele căldurii de reacţie ΔH_T^p şi ale entropiei de reacţie ΔS_T^p:

$$\Delta G_T^p = \Delta H_T^p - T\Delta S_T^p \qquad (1)$$

Dacă $\Delta H_T^p < 0$ şi $\Delta S_T^p > 0$ în tot intervalul de temperaturi şi presiuni considerat, atunci $\Delta G_T^p < 0$ şi reacţia este permisă termodinamic la orice temperatură şi presiune. Reacţia este practic totală. Acesta este cazul majorităţii reacţiilor de ardere. Dacă $\Delta H_T^p > 0$ şi $\Delta S_T^p < 0$ în intervalul considerat, atunci $\Delta G_T^p > 0$ şi reacţia nu poate avea loc la nici o presiune şi la nici o temperatură din acest interval. Ea va decurge spontan în sens invers.

În afară de aceste situaţii extreme, multe reacţii se pot realiza la echilibru, între limite accesibile de temperatură şi presiune. Pentru acestea care au fie $\Delta H_T^p < 0$ şi $\Delta S_T^p < 0$, fie $\Delta H_T^p > 0$ şi $\Delta S_T^p > 0$, este util să se cunoască temperaturile şi presiunile pentru care $\Delta G_T^p = 0$ sau $K_x = 1$.

În apropierea acestor valori ale temperaturii şi presiunii, sau pentru valori la care $K_x > 1$ şi $\Delta G_T^p < 0$, se vor putea realiza grade de conversie de echilibru avantajoase [6].

Pentru a preciza domeniul de temperatură şi presiune în care reacţia este posibilă, este utilă alcătuirea unor diagrame în coordonatele lg p_e şi T:

$$\lg p_e = f(T), \qquad (2)$$

în care să se traseze curbele pentru care afinitatea este nulă (indicele „e" se referă la echilibru). Aceste curbe vor fi numite curbe de afinitate nulă. De o parte a curbei se situează domeniul de afinităţi negative în care $K_x > 1$, deci reacţia este posibilă, de cealaltă — domeniul de afinităţi pozitive în care $K_x < 1$ şi reacţia nu se produce cu conversii acceptabile. Delimitarea nu este absolut netă, deoarece termenul de „conversie acceptabilă" este relativ. Se poate, însă, afirma că pentru perechi de valori p şi T situate departe de curbă în domeniul pozitiv, reacţia este imposibil de realizat fără furnizarea de entalpie liberă din exterior, în timp ce pentru cele situate departe de curbă în domeniul negativ, rezultă o reacţie spontană practic completă.

1. *Calculul curbei de afinitate nulă*

Afinitatea unei reacţii poate fi exprimată ca o funcţie de p şi T (nu depinde de proporţia de amestecare a reactanţilor sau de prezenţa gazului inert, în timp ce gradul de conversie depinde de aceşti factori), dacă se are în vedere că la temperatură constantă:

$$\Delta G_T^p = \Delta G_T^0 + \int_1^p \Delta V \, dp \qquad (3)$$

În cazul reacţiilor la care participă gaze, variaţia de volum ΔV se poate aproxima din legea gazelor perfecte, şi după înlocuire şi integrare se obţine:

$$\Delta G_T^p = \Delta G_T^0 + \Delta nRT \ln p, \qquad (4)$$

unde Δn reprezintă variaţia numărului de moli de gaz, raportată la stoichiometria reacţiei. La afinitate nulă ($\Delta G_T^p = 0$) se poate găsi relaţia dintre lg p_e şi T

$$\lg p_e = -\frac{\Delta G_T^0}{2{,}303\ \Delta nRT} \qquad (5)$$

Mai rămîne de exprimat ΔG_T^0 funcţie de temperatură, pentru a avea curba de afinitate nulă (2). Acest lucru se poate face dacă se cunoaşte expresia analitică a dependenţei lui ΔG_T^0 de temperatură. De obicei se folosesc aproximaţiile lui Ulich

I $$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 \qquad (6)$$

II $$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 + \Delta C_{p,298}^0 (T - 298) - 2{,}303\ T\Delta C_{p,298}^0 \lg \frac{T}{298}, \qquad (7)$$

III $$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 + \overline{\Delta C_p^0}(T - 298) - 2{,}303 T\overline{\Delta C_p^0} \lg \frac{T}{298} \qquad (8)$$

sau rezolvarea exactă:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 + \int_{298}^{T} \Delta C_p^0 \, dT - T\int_{298}^{T} \frac{\Delta C_p^0}{T} \, dT \quad (9)$$

Curba afinității nule se poate afla dacă se calculează ΔG_T^0 pentru diferite valori ale lui T și se introduce în ecuația (5).

2. *Semnificația curbei de afinitate nulă*

Exprimînd afinitatea normală ΔG_T^0 prin constanta de echilibru K_p:

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_p \quad (10)$$

relația (4) se mai poate scrie:

$$\Delta G_T^p = -RT \ln K_p p^{-\Delta n} \quad (11)$$

Folosind constanta de echilibru $K_x (K_x = K_p p^{-\Delta n})$, ultima relație devine:

$$\Delta G_T^p = -RT \ln K_x \quad (12)$$

Prin urmare, pe curba de afinitate nulă $\Delta G_T^p = 0$ și $K_x = 1$. În domeniul în care $\Delta G_T^p > 0$, constanta de echilibru K_x are valori mai mici decît unitatea, iar în domeniul în care $\Delta G_T^p < 0$, $K_x > 1$. Cu cît constanta de echilibru K_x are valori mai mari, cu atît pentru aceleași condiții inițiale conversia este mai avansată.

3. *Forma curbei de afinitate nulă. Tipuri*

Forma curbei de afinitate nulă(5)—(9) depinde de semnul și valoarea mărimilor ΔH_T^0, ΔS_T^0 și Δn. În funcție de aceste mărimi, reacțiile se pot clasifica în tipurile din figura 1.

Apar 12 tipuri de reacții, care de fapt se reduc la 6, dacă nu se ține seamă de sensul procesului. De aceea, curbele de afinitate nulă au aceeași formă în perechile de tipuri I/XII; II/XI; III/X; IV/IX; V/VIII și VI/VII.

Panta curbei de afinitate nulă se obține derivînd ecuația (5) în raport cu temperatura:

$$\frac{d \ln p_e}{dT} = \frac{1}{\Delta n} \frac{\Delta H_T^0}{RT^2}. \quad (13)$$

Pentru $\Delta n = 1$ și $\Delta H_T^0 > 0$, se regăsește cunoscuta relație a lui Clapeyron-Clausius, de la procesele de sublimare și vaporizare la temperaturi mai mici decît cea critică. De aceea, procesele de sublimare și vaporizare ($\Delta H > 0$; $\Delta S > 0$; $\Delta n = 1$) sînt de tipul *VI*, iar procesele inverse de desublimare și condensare ($\Delta H < 0$; $\Delta S < 0$; $\Delta n = -1$) sînt de tipul VII.

Dacă $\Delta n \neq 0$, curbele de afinitate nulă au alură exponențială, terminîndu-se printr-un palier la temperaturi mari, cînd panta (13) este nulă. La reacțiile chimice, panta curbei de afinitate nulă (13) se modifică continuu cu temperatura, în timp ce la sublimare și vaporizare panta variază brusc la temperatura punctului triplu, temperatură la care căldura de transformare de fază se modifică brusc.

La reacțiile fără variație de volum ($\Delta n = 0$), curba de afinitate nulă se reduce la o dreaptă verticală (perechea de tipuri *V/VIII*) cu pantă infinită.

Tot o dreaptă ($\lg p \simeq ct$) se obține și la reacțiile cu efect termic nul $\Delta H_T^0 \simeq 0$, panta curbei de afinitate nulă (13) fiind egală cu zero. Reacția 44 din tabelul 1 îndeplinește această condiție.

Tabelul 1

CÎTEVA REACȚII MAI IMPORTANTE ȘI TIPUL CURBELOR DE AFINITATE NULĂ

Δn—variația numărului de moli de gaz

Nr. crt.	Reacția	Δn	Tip (fig. 1)
1	$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_{3(g)}$	−2	VII
2	$CO + 2H_2 \rightleftarrows CH_3OH_{(g)}$	−2	VII
3	$CH_4 + H_2O_{(g)} \rightleftarrows CO + 3H_2$	2	VII
4	$CH_4 + 2H_2O_{(g)} \rightleftarrows CO_2 + 4H_2$	2	VI
5	$CO + H_2O_{(g)} \rightleftarrows CO_2 + H_2$	0	VIII
6	$CH_3OH_{(g)} + H_2O_{(g)} \rightleftarrows CO_2 + 3H_2$	2	VI
7	$2CH_4 \rightleftarrows C_2H_2 + 3H_2$	2	VI
8	$CH_4 + 1/2\ O_2 \rightleftarrows CO + 2H_2$	1,5	XII
9	$CH_4 + 3/2\ O_2 \rightleftarrows CO + 2H_2O_{(g)}$	0,5	XII
10	$CH_4 + O_2 \rightleftarrows CO_2 + 2H_2$	1	XII
11	$CH_4 + 2O_2 \rightleftarrows CO_2 + 2H_2O_{(g)}$	0	VIII
12	$2CH_4 + 2NH_3 + 3O_2 \rightleftarrows 2HCN + 6H_2O_{(g)}$	1	XII
13	$SO_2 + 1/2\ O_2 \rightleftarrows SO_3$	−0,5	VII
14	$NO + 1/2\ O_2 \rightleftarrows NO_2$	−0,5	VII
15	$C_2H_4 + CO + 2H_2 \rightleftarrows n\text{-}C_3H_7OH_{(g)}$	−3	VII
16	$CH_3\text{—}CH{=}CH_2 + CO + 2H_2 \rightleftarrows n\text{-}C_4H_9OH_{(g)}$	−3	VII
17	$6C + 3H_2 \rightleftarrows C_6H_{6(g)}$	−2	I
18	$6C + 6H_2 \rightleftarrows ciclo\text{-}C_6H_{12(g)}$	−5	VII
19	$8C + 9H_2 \rightleftarrows n\text{-}C_8H_{18(g)}$	−8	VII
20	$6CO + 9H_2 \rightleftarrows C_6H_{6(g)} + 6H_2O_{(g)}$	−8	VII
21	$6CO + 12H_2 \rightleftarrows ciclo\text{-}C_6H_{12(g)} + 6H_2O_{(g)}$	−11	VII
22	$8CO + 17H_2 \rightleftarrows n\text{-}C_8H_{18(g)} + 8H_2O_{(g)}$	−16	VII
23	$12CO + 3H_2 \rightleftarrows C_6H_{6(g)} + 6CO_2$	−8	VII
24	$12CO + 6H_2 \rightleftarrows ciclo\text{-}C_6H_{12(g)} + 6CO_2$	−11	VII
25	$16CO + 9H_2 \rightleftarrows n\text{-}C_8H_{18(g)} + 8CO_2$	−16	VII
26	$C + 2H_2 \rightleftarrows CH_4$	−1	VII
27	$C + H_2O_{(g)} \rightleftarrows CO + H_2$	1	VII
28	$C + CO_2 \rightleftarrows 2CO$	1	VI
29	$C + 2H_2O_{(g)} \rightleftarrows CO_2 + 2H_2$	1	VI
30	$2NH_3 + CO \rightleftarrows CO(NH_2)_{2(s)} + H_2O_{(l)}$	−3	VII
31	$CH_4 + N_2 + 1/2\ O_2 \rightleftarrows CO(NH_2)_{2(s)}$	−2,5	VII
32	$CO + N_2 + 2H_2 \rightleftarrows CO(NH_2)_{2(s)}$	−4	VII
33	$2CH_4 + N_2 \rightleftarrows 2HCN + 3H_2$	2	VI
34	$CH_4 + N_2 \rightleftarrows HCN + NH_3$	0	II
35	$N_2 + 2CO_2 \rightleftarrows 2NO + 2CO$	1	VI
36	$N_2 + 2H_2 \rightleftarrows N_2H_4$	−2	I
37	$N_2 + O_2 + Cl_2 \rightleftarrows 2NOCl$	−1	I
38	$N_2 + 1/2O_2 \rightleftarrows N_2O$	−0,5	I
39	$N_2 + 2O_2 \rightleftarrows 2NO_2$	−1	I
40	$N_2 + 2O_2 \rightleftarrows N_2O_4$	−2	I
41	$N_2 + O_2 \rightleftarrows 2NO$	0	V
42	$C_2H_2 + N_2 \rightleftarrows 2HCN$	0	V
43	$C + 5/2H_2 + 1/2N_2 \rightleftarrows CH_3NH_{2(g)}$	−2	VII
44	$C_6H_{6(g)} + 1/2N_2 + 1/2H_2 \rightleftarrows C_6H_5NH_{2(g)}$	−1	VII
45	$Fe_{(\alpha)} + 1/2N_2 \rightleftarrows FeN_{(s)}$	−0,5	IV

Observație: Reacțiile 15, 16, 30, 31, 32, 36, 41 și 42 au fost tratate în prima aproximație Ulich.

Alte informații despre poziția curbei de afinitate nulă se obțin scriind ecuația (5) sub forma:

$$\ln p_e = -\frac{1}{\Delta nR}\left(\frac{\Delta H_T^0}{T} - \Delta S_T^0\right), \quad (14)$$

care pentru $T \to \infty$ devine:

$$\ln p_e = \frac{\Delta S_T^0}{\Delta nR}, \quad (15)$$

deoarece căldura de reacție se modifică puțin cu temperatura. Rezultă că axa temperaturilor nu este asimptotă pentru curba de afinitate nulă (perechile de tipuri I/XII și III/X).

La tipurile IV—IX, curba de afinitate nulă intersectează axa temperaturii în punctul în care afinitatea normală ΔG_T^0 se anulează (10) și $K_p = 1$. Pentru procesele de vaporizare sau sublimare, la temperatura de intersecție, presiunea de vapori este egală cu 1 atm.

De menționat că, la reacțiile chimice, intervalul de variație a lui lg p este mult mai mare decît în cazul proceselor de sublimare sau vaporizare.

4. *Exemple și discuții*

Analiza a 65 de reacții (selectate dintre cele mai importante din punct de vedere practic), dintre care 45 sînt date în tabelul 1, a arătat că cel mai frecvent se întîlnește tipul VII:

Tipul	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
%	10	3	0	2	6	17	48	3	1	0	3	6

Perechile de tipuri IV/IX și III/X se întîlnesc foarte rar, deoarece la reacțiile în fază gazoasă sau cu participarea fazei gazoase, ΔS nu este independent de Δn. Creșterea numărului de moli în cursul reacției ($\Delta n > 0$) este însoțită, de obicei, de creșterea entropiei ($\Delta S > 0$). S-a găsit totuși o reacție (reacția *45* din tabelul 1) care face excepție de la regula de mai sus, la care $\Delta n < 0$; $\Delta S > 0$ și $\Delta H > 0$ (sens direct). Ea satisface perechea de tipuri IV/IX. Aceasta ne îndreptățește să credem că există și reacții la care $\Delta n < 0$; $\Delta S > 0$ și $\Delta H < 0$, care ar satisface perechea de tipuri III/X. Pentru acestea din urmă, curbele de afinitate nulă au fost trase punctat (fig. 1).

Tot rar se întîlnesc și reacțiile cu $\Delta n = 0$ de tipurile II și XI. Acestea nici nu au curbă de afinitate nulă.

Reacțiile de tipurile I și V (deși ar fi importante) nu sînt valorificate tehnologic, datorită condițiilor extreme de realizare: presiune mare la tipul I și temperatură mare la tipul V.

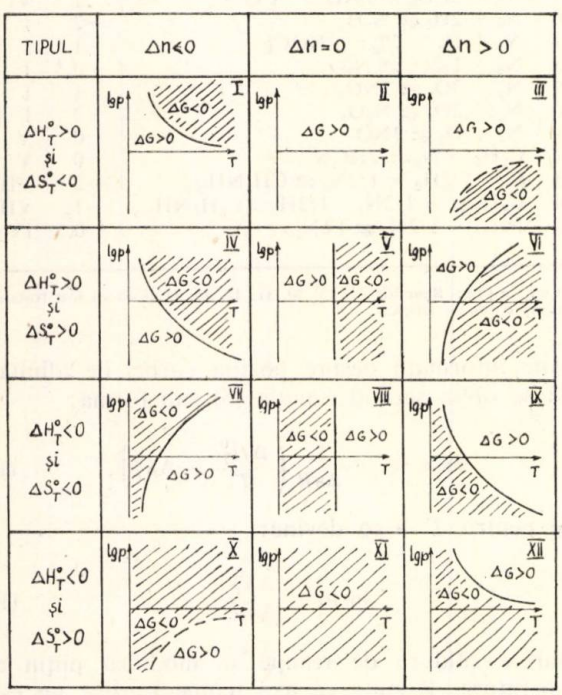


Fig. 1. Tipuri de curbe de afinitate nulă pentru reacții gazoase sau cu participarea fazei gazoase.

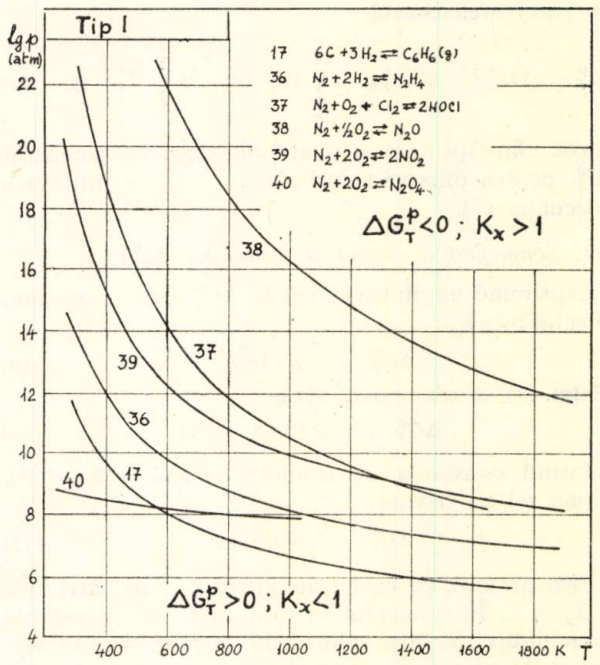


Fig. 2. Curbe de afinitate nulă de tipul I pentru cîteva reacții care se produc cu scăderea numărului de moli.

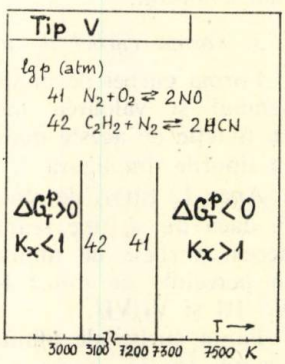


Fig. 3. Curbe de afinitate nulă de tipul V pentru reacții care se produc fără modificare de volum

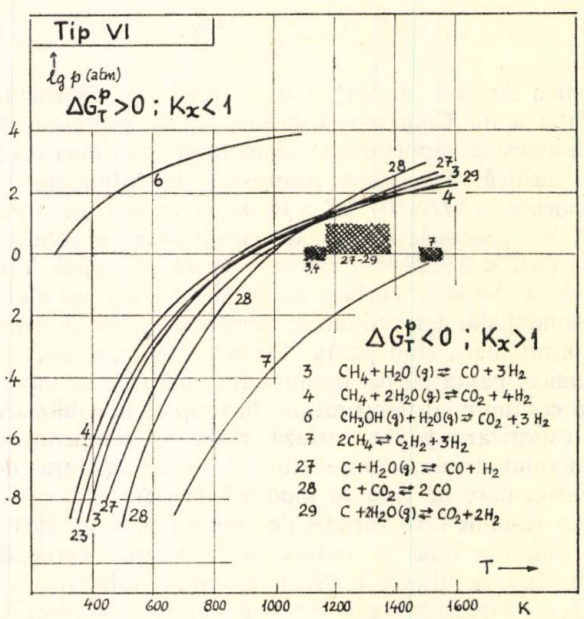


Fig. 4. Curbele de afinitate nulă a unor reacții importante industrial, care decurg cu creșterea volumului (tipul VI).

O importanță practică prezintă reacțiile de tipurile VI, VII, VIII și XII, dintre care tipul XII corespunde unui echilibru chimic aproape total deplasat spre produse de reacție.

Astfel de curbe s-au calculat pentru reacțiile din tabelul 1, în majoritatea cazurilor lucrînd cu valorile lui ΔG_T^0 după ecuațiile (5), (9), calculate cu date din tabelele uzuale [1—4]. Valorile obținute au fost reprezentate grafic în figurile 2—10.

Reacțiile se produc cu conversii avantajoase în domeniul în care $\Delta G_T^p < 0$ ($K_x > 1$). Domeniile haşurate corespund condițiilor la care se realizează în practică reacțiile respective.

Curbele de afinitate nulă prezintă sub o formă clară posibilitățile de realizare a unei reacții.

O caracteristică a reacțiilor chimice importante în practica industrială este aceea că se realizează în domeniul în care $\Delta G_T^p < 0$. Excepție face conversia metanului în acetilenă (fig. 4), la care condițiile industriale de transformare se situează în domeniul $\Delta G_T^p > 0$, dar aproape de curba de afinitate nulă. O situație similară mai apare la sinteza benzinei (procedeul Bergius, reacțiile 17—19) (fig. 7). Dar, în acest caz trebuie menționată reactivitatea mai mare a cărbunilor fosili decît a grafitului, încît curbele de afinitate nulă pentru cărbuni se situează la presiuni mai mici.

Fixarea directă a azotului este analizată prin reacțiile 36—40 (fig. 2); 41—42 (fig. 3); 1 (fig. 5); 31—32 (fig. 6). De asemenea, au fost făcute calcule pentru reacțiile 33—35 și 43—45. Legarea azotului prin reacții cu $\Delta n < 0$, tip I (fig. 2), cere presiuni foarte mari de lucru (10^8—10^{16} atm), care sînt irealizabile. În cazul reacțiilor de fixare cu $\Delta n = 0$, tip V (fig. 3), temperaturile de la care în sus reacțiile încep să aibă loc cu conversii avantajoase sînt mari (T > 3 000 K). Sinteza amoniacului, reacția 1 (fig. 5), reprezintă unul dintre modurile rezonabile de fixare a azotului. Din punct de vedere termodinamic, procesul este posibil la presiunea atmosferică, dar la $t < 200$°C. Este cunoscut faptul că în practica industrială reacția are loc la o temperatură și la o presiune mai mare, pentru ca viteza de reacție să fie mai mare, deci din motive cinetice. De observat că ridicarea temperaturii (din motive cinetice) cere mărirea presiunii (din motive termodinamice), pentru a ne putea păstra în domeniul în care $\Delta G_T^p < 0$. Reacțiile 31 și 32 (fig. 6) exprimă încă două posibilități termodinamice foarte avantajoase pentru fixarea directă a azotului la uree.

Sinteza metanolului, reacția 2 (fig. 5), cere condiții ceva mai energice de presiune decît sinteza amoniacului. Faptul că amoniacul și metanolul au tehnologii similare se reflectă și în poziția curbelor de afinitate nulă, care sînt apropiate.

Sinteza oxo, reacțiile 15 și 16 (fig. 5) are loc în condiții de temperatură și presiune mai blînde decît sinteza amoniacului sau a metanolului.

Reacțiile din figura 7 se referă la obținerea benzinei sintetice prin procedeele Bergius (17—19) și Fischer-Tropsch (20—25). Dintr-o privire se vede că procedeul Fischer-Tropsch se realizează în condiții de presiune și temperatură mult mai avantajoase. Se mai observă că, în procedeul Fischer-Tropsch, curbele de afinitate nulă sînt apropiate, încît toate reacțiile au loc, iar benzina obținută poate conține alcani,

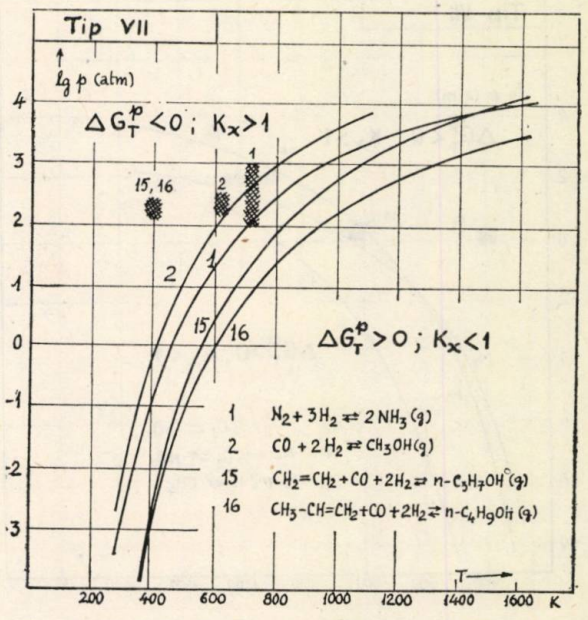


Fig. 5. Curbele de afinitate nulă de tipul VII pentru cîteva reacții de hidrogenare care au loc cu scăderea volumului.

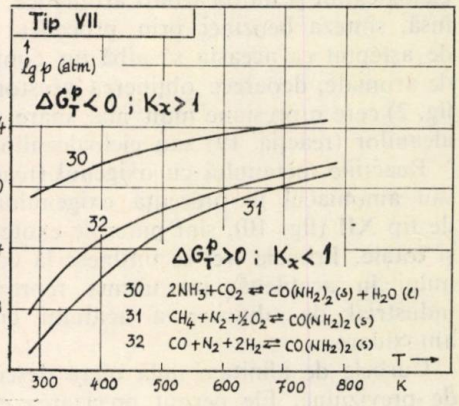


Fig. 6. Curbele de afinitate nulă de tipul VII pentru cîteva reacții de obținere a ureei.

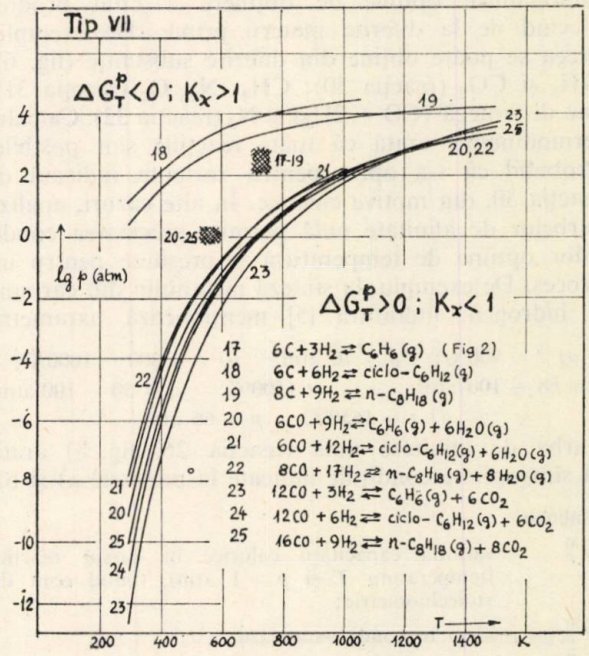


Fig. 7. Curbe de afinitate nulă pentru unele reacții Bergius și Fischer-Tropsch de tip VII.

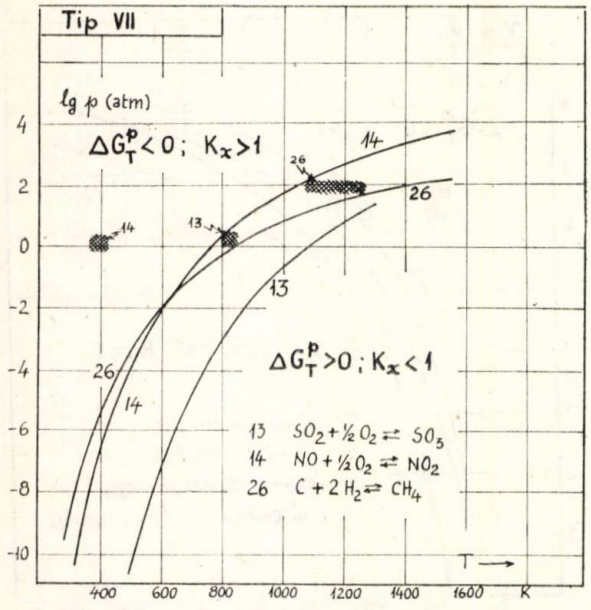


Fig. 8. Curbele de afinitate nulă de tip VII pentru reacţiile de obţinere a trioxidului de sulf şi a bioxidului de azot şi pentru sinteza metanului din elemente.

cicloalcalini şi hidrocarburi aromatice. Dacă se face, însă, sinteza benzinei prin procedeul Bergius, este de aşteptat ca aceasta să aibă un conţinut mai mic de aromate, deoarece obţinerea acestora (reacţia 17, fig. 2) cere o presiune mult mai mare decît în cazul alcanilor (reacţia 19) sau cicloalcanilor (reacţia 18).

Reacţiile metanului cu oxigenul (reacţiile 8, 9, 10) sau amoniacul în prezenţa oxigenului (reacţia 12), de tip XII (fig. 10), sînt puternic exoterme, spontane şi totale. Primele trei se întîlnesc la conversia metanului în acetilenă, iar ultima reprezintă procesul industrial de obţinere a acidului cianhidric prin amoxidare.

Curbele de afinitate nulă oferă deseori posibilităţi de previziune. Ele permit precizarea condiţiilor termodinamice optime de obţinere a unui produs, plecînd de la diferite materii prime. De exemplu, ureea se poate obţine din diferite substanţe (fig. 6); NH_3 şi CO_2 (reacţia 30); CH_4, N_2, O_2 (reacţia 31); gaz de sinteză ($CO + 2H_2$) şi N_2 (reacţia 32). Calculul termodinamic arată că toate reacţiile sînt posibile. Probabil că s-a optat pentru varianta indicată de reacţia 30, din motive cinetice. În alte cazuri, analiza curbelor de afinitate nulă permite precizarea condiţiilor optime de temperatură şi presiune pentru un proces. De exemplu, la sinteza metanului din cărbune şi hidrogen, literatura [5] menţionează parametrii

a) $t = 900°C$; $p = 70$ atm; *b)* $t = 800 - 1000°C$; $p = 68 - 100$ atm; *c)* $t = 1500°C$; $p = 50 - 100$ atm; *d)* $t = 1650°C$; $p = 66$ atm

Curba de afinitate nulă (reacţia 26, fig. 8) arată că sînt optime condiţiile indicate la punctele a) şi b).

Simboluri

ΔC_p^0 — variaţia capacităţii calorice în cursul reacţiei (temperatura T şi $p = 1$ atm), ţinînd cont de stoiechiometrie;

$\Delta C_{p,298}^0$ — idem în condiţii-standard;

$\overline{\Delta C_p^0}$ — valoarea medie a lui ΔC_p^0 pe intervalul de temperatură $298 - T$;

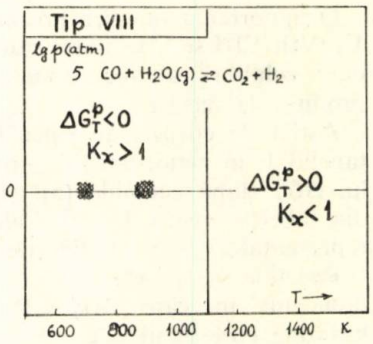


Fig. 9. Curba de afinitate nulă, de tip VIII, pentru reacţia de conversie a oxidului de carbon.

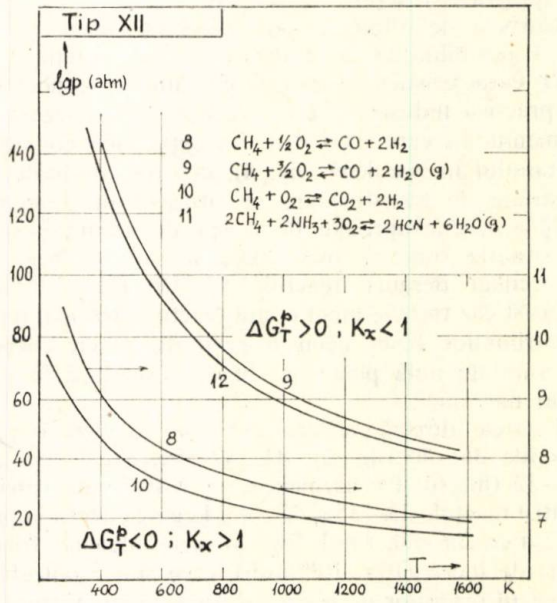


Fig. 10. Curbele de afinitate nulă, de tipul XII pentru unele reacţii de oxidare.

ΔG_T^p — entalpia liberă de reacţie la temperatura T şi presiunea p;

ΔG_T^0 — idem la $p = 1$ atm (afinitate normală);

ΔH_T^p — căldura de reacţie la temperatura T şi presiunea p;

ΔH_T^0 — idem la $p = 1$ atm;

ΔH_{298}^0 — căldura de reacţie în condiţii—standard

K_p — constanta de echilibru exprimată prin presiuni parţiale;

K_x — constanta de echilibru exprimată prin fracţii molare;

Δn — variaţia numărului de moli de gaz în cursul reacţiei;

p — presiunea de echilibru la afinitate nulă ($\Delta G_T^p = 0$);

ΔS_T^p — entropia de reacţie la temperatura T şi presiunea p;

ΔS_T^0 — idem la $p = 1$ atm (entropie normală);

ΔS_{298}^0 — entropia în condiţii-standard;

ΔV — variaţia de volum în cursul reacţiei.

Bibliografie

1. BARON, N. M., KVIAT, A. I., PADGORNAIA, E. A., PONOMAREVA, A. M., RAVDELI, A. A. şi TIMOFEEVA, K. N. Kratkii spravotcinik fiziko-Himiceskih velicin, ed. 5-a, Izd. Himia, Leningrad, 1967.
2. * * * Spravotcinik himika, 1, ed. 2-a, Izd. Himia, Moskva-Leningrad, 1966.
3. KARAPETIANŢ, M. H. şi KARAPETIANŢ, M. P. Osnovnîe termodinamitceskie konstanti neorganiceskih i organiceskih veşcestv, Izd. Himia, Moskva, 1968.
4. KARAPETIANŢ, M. H. Termodinamica chimică (trad. din l. rusă), Ed. tehnică, Bucureşti, 1953.
5. FAUCOUNAU, J. La Recherche, 5, 1974, p. 1062.
6. KIREEV, V. A., Metodî prakticeskih raşcetov v. termodinamike himiceskih reakţii, Izd. 2. Himia, Moskva, 1975. Cap. V.

* * *

ANDREI CORNEA
TEODOR VELEA
MARIUS VLĂDULESCU
TUDOR SEGĂRCEANU

Prelucrarea soluțiilor de cadmiu, concentrate și purificate prin schimb ionic, în scopul obținerii metalului

D.C. 669.73.004.86 : 669.53

A method for cadmium obtention based on the combined utilization of the ionic exchange, cementing with zinc powder and alkaline melting of the sponge has been described. The method adequately meets the requirements of economical and environmental order. The addition of wood glue or of calcium lignosulphonate at the cementing increases both the cementing yield and alkaline melting yield of the sponge. In order to achieve a high melting yield, it is suitable that the sponge be protected against air oxidation, whereas during melting a slight stirring prevents the scattering of the metal in alkaline slags as pellets.

Soluțiile captate din sistemul de desprăfuire umedă a gazelor sulfuroase, rezultate în procesul de aglomerare a concentratelor plumboase și zincoase, precum și cele provenite din leșierea prafurilor volatile au o concentrație scăzută în cadmiu și alte numeroase impurități. Compoziția medie a acestor soluții este prezentată în tabelul 1.

O metodă eficientă de concentrare și purificare constă în utilizarea adsorbției pe cationiți puternic acizi. În această lucrare s-a folosit cationitul Vionit CS-2 sub forma sodiu [1, 7, 8]. Eluarea s-a făcut cu o soluție de NaCl 12%, în mod continuu și discontinuu. Rezultatele experimentale sînt prezentate în diagramele din figurile 1 și 2.

În tabelul 2 sînt prezentate caracteristicile medii ale procesului de schimb ionic pentru fracțiunea bogată în cadmiu.

Procesul discontinuu durează cu 25% mai mult decît procesul continuu, dar se realizează o oarecare economie de eluent. Separarea elementelor prin eluție discontinuă este mai puțin eficientă, valorile din dreapta ale perechilor de date din tabelul 2 corespunzînd acestui proces.

Soluțiile obținute din procesul de schimb ionic nu pot fi folosite pentru obținerea directă a metalului, datorită conținutului încă ridicat de impurități. De aceea soluțiile pot fi prelucrate [2, 3] prin:

a. Precipitare selectivă cu NaOH, Na_2CO_3 și lapte de var. În general randamentele de precipitare sînt scăzute și tehnologia de lucru este complicată, datorită operațiilor dificile de filtrare. Randamentele scăzute se datoresc proceselor de coprecipitare. Precipitatul astfel obținut se poate purifica suplimentar prin dizolvare în trepte cu soluții de acid sulfuric la diferite *p*H-uri. Soluțiile obținute se supun apoi procesului de electroliză [2].

b. Solubilizarea selectivă a Cu, Cd și Zn cu soluții amoniacale. Procedeul prezintă avantajul obținerii

Tabelul 1

COMPOZIȚIA MEDIE A SOLUȚIILOR CU CADMIU

Compusul	Cd^{2+}	Zn^{2+}	Fe^{2+}	Mn^{2+}	Pb^{2+}	Cu^{2+}	Tl^{2+}	Na^{2+}	Ca^{2+}
Concentrația, g/l	0,1—0,4	0,1—0,4	0,02—0,1	10^{-2}—0,1	10^{-3}—10^{-1}	10^{-2}—10^{-3}	$\sim 10^{-2}$	0,1—0,4	0,1—0,2

Tabelul 2

Compusul	Cd^{2+}	Zn^{2+}	Fe^{2+}	Mn^{2+}	Pb^{2+}	Cu^{2+}	Tl^{2+}	Na^{2+}	Ca^{2+}
Randament de reținere și eluție, %	85—98	36—65	37—50	35—42	28—64	15—60	80—85	—	—
Grad de îmbogățire	70—90	25—40	10—25	4—30	4—10	1—5	3—5	—	—
Concentrație în fracțiunea cu Cd, g/l	9—30	4—10	0,5—2,5	0,4—3	0,02—3	0,01—0,03	0,03—0,04	4—5	20—30

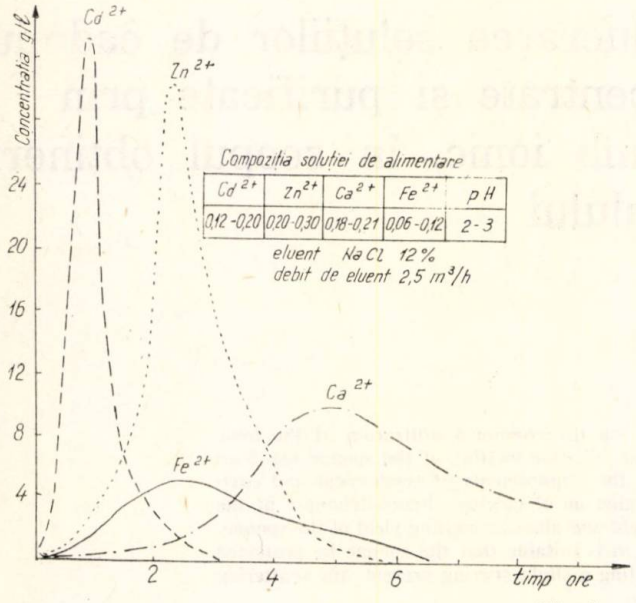


Fig. 1

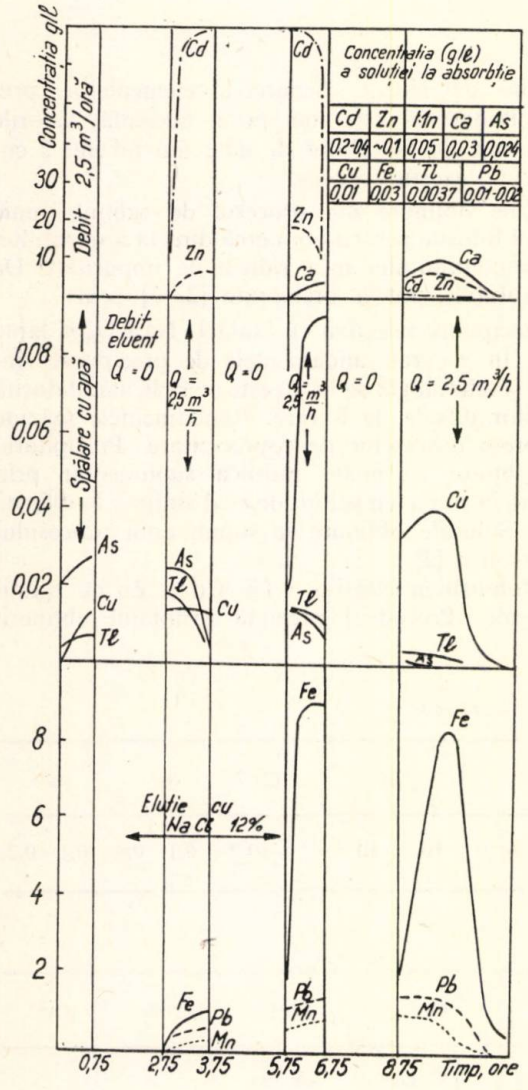


Fig. 2

unor soluții pure, dar și dezavantajul obținerii unui randament relativ scăzut și folosirii unor operații complexe de filtrare. Cadmiul se precipită cu soluții de carbonați. Precipitatul filtrat și spălat este solubilizat în soluție de acid sulfuric, iar soluția rezultată se supune electrolizei.

c. Cementarea cu zinc este procedeul cel mai răspîndit pe plan mondial, atît datorită simplității operației, cît și posibilităților variate de prelucrare a cementului de cadmiu astfel obținut. Procesul de cementare poate fi efectuat cu plăci, bare sau pulbere de zinc, precum și cu amalgam de zinc. Procedeul cu amalgam are o utilizare mai restrînsă, datorită dificultăților create de folosirea mercurului.

Procesul de cementare

În această lucrare s-a urmărit procesul de cementare cu praf de zinc a soluțiilor rezultate de la eluția coloanelor de schimb ionic. Cementul de cadmiu obținut se prelucrează mai departe fie prin topire cu hidroxid de sodiu urmată de rectificarea metalului brut, fie se oxidează, se dizolvă în acid sulfuric diluat și se supune electrolizei.

În cazul cînd cementul se supune operației de electroliză [4] este necesară o purificare preliminară a soluțiilor. Această purificare se face fie prin precipitare selectivă cu sulfuri, fie prin cementare selectivă cu pulbere sau benzi de cadmiu [5]. Dacă cementarea se face fără o purificare prealabilă, atunci în buretele de cadmiu trec cuprul, taliul și, uneori, nichelul [6], care impurifică depunerea de cadmiu și fac să crească consumul de energie [4, 6].

În cazul cînd prin cementare se urmărește obținerea unui burete de cadmiu care se supune topirii sub NaOH este necesar ca procesul să fie astfel condus încît să rezulte un cement relativ dens, care să poată fi ușor presat. Adaosurile de acizi grași [2], de clei de lemn sau lignosulfonat de calciu,) ultimele două

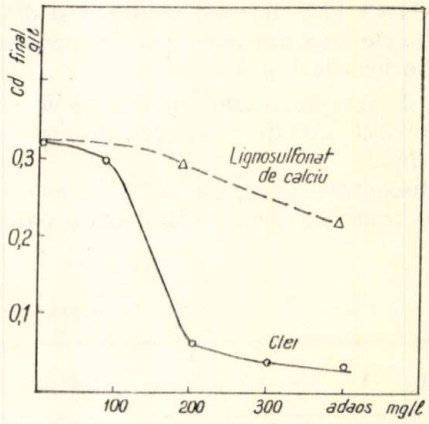


Fig. 3

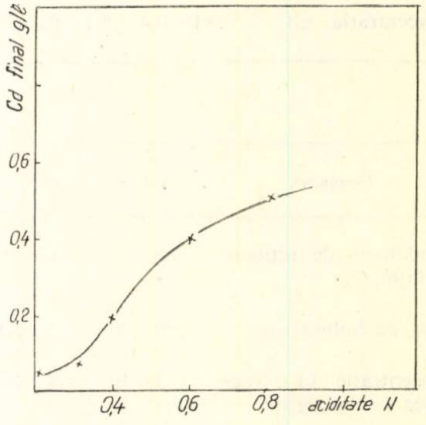


Fig. 4

Tabelul 3

COMPOZIȚIA MEDIE A BURETELUI DE CADMIU USCAT OBȚINUT PRIN CEMENTARE CU PRAF DE ZINC

Element	Cd	Zn	Pb	Cu	Tl	Ga, Te, Sb, Al, Ni, Sn Mn,	Na
%	85–92	1–5	1–2	0,45	0,1–0,3	$10^{-2} - 10^{-3}$	0,1 – 0,3

folosite în această lucrare) determină atît creșterea randamentului de cementare, cît și obținerea unui cement cu caracteristici superioare. În figura 3 este prezentată influența acestor adaosuri asupra concentrației remanente de cadmiu. Experimentările s-au efectuat în reactoare cu agitare, la temperatura ambiantă.

Creșterea acidității soluțiilor determină scăderea randamentului de cementare (fig. 4) datorită faptului că pe lîngă procesele obișnuite:

$$Cd^{2+} + Zn \rightleftarrows Cd + Zn^{2+}$$

$$Cu^{2+} + Zn \rightleftarrows Cu + Zn^{2+}$$

$$Tl^{+} + 1/2\ Zn \rightleftarrows Tl + 1/2\ Zn^{2+}$$

capătă o pondere tot mai mare procesele cu degajare de hidrogen:

$$Cd + 2H^{+} \rightleftarrows Cd^{2+} + H_2$$

$$Zn + 2H \rightleftarrows Zn^{2+} + H_2$$

Folosirea unui exces de zinc față de necesarul stoichiometric este nedorită datorită blocării în timp a suprafeței granulelor de zinc cu pelicule de Cd și Cu, precum și consumului mărit din cauza descărcării hidrogenului (fig. 5).

În soluții diluate de acizi și în absența oxidanților, cadmiul nu trece în soluție, deoarece supratensiunea de descărcare a hidrogenului pe acesta are o valoare apreciabilă [2]. Odată cu creșterea temperaturii, pe lîngă creșterea vitezei procesului de cementare are loc și o micșorare a supratensiunii de descărcare a hidrogenului [2], însoțită de creșterea concentrației finale a cadmiului (fig. 6).

Procesul de topire

Buretele de cadmiu obținut de la cementare are o compoziție foarte diversă, după cum este ilustrat în tabelul 3.

Buretele avînd o umiditate de 40—60% este apoi presat la 50—70 kgf/cm² [2] și este supus topirii sub NaOH. Eliminarea apei și a impurităților solubile

Tabelul 4

INFLUENȚA ADAOSURILOR ÎN PROCESUL DE CEMENTARE ASUPRA RANDAMENTULUI DE TOPIRE A BURETELUI, LA UN RAPORT NaOH/BURETE = 1:1

Proba nr.	Temperatura de topire, °C	Felul adaosului	Concentrația adaosului, g/l	Randament de topire, %
1	450	clei	0,2	97
2	450	clei	0,1	94,5
3	450	clei	0,04	95
4	450	clei	—	90
5	450	lignosulfonat de calciu	0,4	93,5
6	450	lignosulfonat de calciu	0,2	96,0
7	450	Medasol SM 1330	0,05	59,40
8	450	Medasol SM 1330	0,04	79,50
9	450	Medasol SM 1330	0,02	90,49

Tabelul 5

INFLUENȚA TIMPULUI DE EXPUNERE ÎN ATMOSFERĂ A BURETELUI ASUPRA RANDAMENTULUI DE TOPIRE ALCALINĂ, LA UN RAPORT NaOH/BURETE = 1:1

Proba nr.	Temperatura de topire, °C	Felul topirii	Timp de expunere a buretelui în aer, h	Randament de topire, %
1	400	fără agitare	82	71,80
2	400	fără agitare	156	14,20
3	400	cu agitare	82	75,40
4	400	cu agitare	108	53,70
5	400	cu agitare	132	50,92
6	400	cu agitare	156	18,40

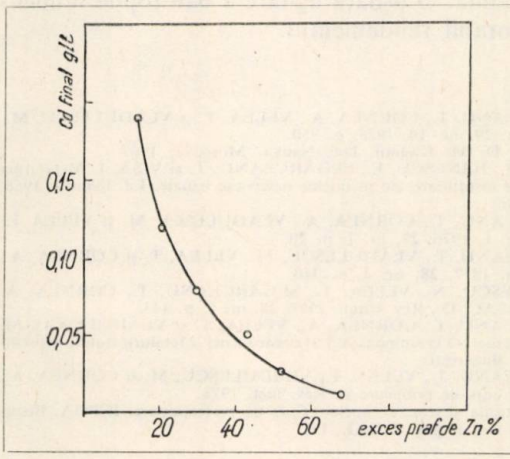


Fig. 5

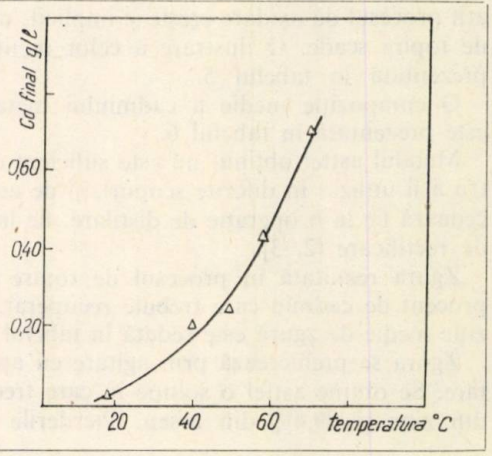


Fig. 6

Tabelul 6

COMPOZIȚIA MEDIE A CADMIULUI TOPIT

Element	Cd	Pb	Cu	Zn	Tl	Fe	Mn	As	Sb	Ni
%	97—98	1—2	0,1	$10^{-2}-10^{-3}$	0,1—0,2	$5\cdot10^{-3}$	10^{-3}	10^{-3}	10^{-3}	10^{-2}

Tabelul 7

COMPOZIȚIA MEDIE A ZGURELOR REZULTATE LA TOPIREA ALCALINĂ A BURETELUI DE CADMIU

Element	Cd	Zn	Cu	Pb	Fe	NaOH
Forma chimică	granule 0,5—2 mm	Na_2ZnO_3	Cu și CuO	În aliaj cu Cd	Fe_2O_3 FeO	NaOH și săruri
%	28—30	4—8	0,1—0,2	0,8—1	0,3—0,4	65—70

din burete prin presare este foarte importantă, deoarece acestea determină oxidarea în timp a cementului.

Oxidarea cementului de cadmiu duce la o scădere accentuată a randamentului de topire alcalină, atît prin îngroșarea topiturii alcaline, cît și prin dispersarea metalului în baia topită într-o mulțime de picături fine. Prezența masivă a impurităților are același efect. Intervalul optim de temperatură este cuprins între 400 și 450°C deoarece în aceste condiții se realizează atît o fluiditate corespunzătoare a topiturii, cît și o pierdere minimă de cadmiu prin volatilizare. Topirea sub strat de NaOH se face atît pentru a se preveni oxidarea cadmiului topit în contact cu atmosfera, cît și pentru a se elimina o parte din zinc prin formarea de zincați. Plumbul și taliul nu se elimină prin topire alcalină.

Din tabelul 4, în care se arată influența prezenței adaosurilor în procesul de cementare asupra randamentelor de topire a buretelui, reiese că lignosulfonatul de calciu și cleiul de lemn au un efect favorabil asupra structurii buretelui.

Datorită faptului că există tendința separării unor granule metalice în masa de topitură, o ușoară agitare a topiturii permite reunirea granulelor într-o masă de topitură unică. De asemenea, este bine ca buretele să fie supus topirii imediat după presare. Cu cît timpul de staționare în aer liber este mai lung, cu atît procesul de oxidare crește și implicit, randamentul de topire scade. O ilustrare a celor menționate este prezentată în tabelul 5.

O compoziție medie a cadmiului metalic obținut este prezentată în tabelul 6.

Metalul astfel obținut nu este suficient de pur pentru a fi utilizat în diferite scopuri, și de aceea se procedează fie la o operație de distilare, fie la o operație de rectificare [2, 3].

Zgura rezultată în procesul de topire conține un procent de cadmiu care trebuie recuperat. O compoziție medie de zgură este redată în tabelul 7.

Zgura se prelucrează prin agitare cu apă și decantare. Se obține astfel o soluție în care trece 87—90% din zinc și 99,4% din arsen. Pierderile de cadmiu sînt exclusiv mecanice, solubilitatea acestuia în soluția alcalină fiind de 10^{-2}—10^{-3} g/l. Granulele de cadmiu obținute conțin 5—10% CdO, care este spălat cu soluție de acid sulfuric, iar metalul rămas se întoarce la topire.

Concluzii

Recuperarea și prelucrarea cadmiului din apele de spălare și din prafurile volatile rezultate la metalurgia zincului și plumbului sînt necesare din motive economice și de protecție a mediului, știut fiind că în apele curgătoare cadmiul nu poate depăși o concentrație de 0,01 g/l [9].

Fluxul tehnologic folosind schimbători de cationi, cementare cu praf de zinc și topire sau electroliză [4, 5] permite atît reținerea aproape totală a cadmiului, cît și posibilitatea obținerii în mod convenabil a metalului.

Procesul de cementare cu zinc este foarte important pentru operațiile de prelucrare. Adaosul de clei de lemn sau lignosulfonat mărește atît randamentul de cementare, cît și randamentul de topire.

Presarea corespunzătoare a buretelui pentru eliminarea apei și protejarea acestuia împotriva oxidării au influență hotărîtoare asupra randamentului de topire alcalină. O ușoară agitare a băii topite influențează favorabil randamentul.

Bibliografie

1. SEGĂRCEANU, T., CORNEA, A., VELEA, T. și VLĂDULESCU, M. Rev. Chim. **29**, nr. 10, 1978, p. 950.
2. CIJIKOV, D. M. Kadmii, Izd. Nauka, Moscova, 1967.
3. OPREA, F., ILINESCU, E., SEGĂRCEANU, T. și VIȘA, I. Metalurgia elementelor însoțitoare ale metalelor neferoase uzuale, Ed. tehnică, 1968, p. 150—196.
4. SEGĂRCEANU, T., CORNEA, A., VLĂDULESCU M. și VELEA T., Rev. Chim. 1, 1976, **27**, nr. 1, p. 20.
5. SEGĂRCEANU, T., VLĂDULESCU, M., VELEA, T. și CORNEA, A., Rev. Chim. 1977, **28**, nr. 4, p. 340.
6. VLĂDULESCU, N., VELEA, T., SEGĂRCEANU, T., CORNEA, A. și MARINEAC, D., Rev. Chim. 1977, **28**, nr. 5, p. 443.
7. SEGĂRCEANU, T., CORNEA, A., VELEA, T. și VLĂDULESCU, M. Lucrare prezentată la simpozionul în cinstea Zilei Metalurgistului, septembrie 1977, București.
8. SEGĂRCEANU, T., VELEA, T., VLĂDULESCU, M. și CORNEA, A., Lucrare în curs de publicare în Rev. met. 1978.
9. * * * Protecția și tratarea apelor, Curs de perfecționare, ICPGA, București 1976, vol. I, pag. 2 D.G., I.C

* * *

CORNELIA BEJAN
RODICA CĂTUNEANU
ILEANA NICULESCU
LIGIA STOICA

Obținerea bromurii de sodiu prin procedeul amoniacal

D.C. 661.462

The influence of the different parameters on the efficiency of NaBr obtaining reaction from Br_2, ammonia and NaOH is studied. The best conditions are established and a technological process is suggested.

Bromura de sodiu, unul dintre produsele cunoscute de foarte mult timp, are aplicații largi în tehnica fotografică, în industria coloranților organici, a unor produse bromurate organice, precum și în medicină.

Literatura de specialitate indică numeroase procedee de obținere a bromurii de sodiu, și anume:

— din HBr gazos sau în soluție și NaOH soluție (1);

— din HBr și Na_2CO_3 soluție [1, 2];

— din Br_2 elementar și NaOH soluție [2];

— din Br_2 vapori și strunjitură de fier [1, 5];

— din Br_2 și Na_2CO_3 soluție [2] și reducerea ulterioară a bromatului format cu diverși reducători, ca: Fe, cărbune de lemn etc., sau efectuarea reacției dintre bromul elementar și soluția de Na_2CO_3, în prezența unui reducător ca amoniacul, cărbune de lemn activat, formiat de sodiu, uree, formaldehidă etc.;

— din Br_2 elementar lichid, amoniac și NaOH [1, 3];

— din Br_2 elementar redus cu BaS, $Na_2S_2O_3$ [1] sau $H_2C_2O_4$ [4];

— din Br elementar și oxalat de sodiu [1, 2]. În acest caz se obține un produs de puritate foarte avansată;

— din bromură de alchil și NaOH în soluție de alcool metilic anhidru [3]. Și în acest caz se obține un produs de înaltă puritate.

În vederea alegerii celui mai eficient procedeu de obținere a bromurii de sodiu, din procedeele enumerate, s-au selectat cele mai avantajoase din punct de vedere economic.

Din acest studiu, s-a constatat că pentru economia noastră, cel mai avantajos procedeu este procedeul amoniacal, plecînd de la brom lichid, NaOH soluție concentrată și amoniac, ca reducător.

Reacția de obținere a bromurii de sodiu (1) după acest procedeu nu dă naștere la produse secundare, deoarece azotul rezultat se degajă spontan din masa de reacție.

$$3Br_2 + 2NH_3 + 6NaOH = 6NaBr + N_2 + 6H_2O \quad (1)$$

Acest procedeu în condiții optime nu folosește cantități prea mari de reducător, conducînd în același timp la un produs deosebit de pur. Aceste avantaje se obțin în urma stabilirii riguroase a condițiilor de reacție (temperatură, exces de amoniac, timp de reacție, concentrația soluțiilor).

Stabilirea parametrilor optimi de obținere a bromurii de sodiu

În vederea stabilirii parametrilor optimi pentru desfășurarea reacției (1) în această serie de experimentări s-au folosit materii prime pro-analisi.

Experimentările s-au efectuat într-o instalație din sticlă (fig .1), deoarece reactivii sînt foarte corosivi, și s-au efectuat toate în același mod, și anume: în balonul *1* s-a introdus soluție de NH_3 25%, iar în pîlniile gradate *3* și *4*, bromul lichid și soluția de hidroxid de sodiu. Bromul și hidroxidul s-au introdus în balonul *1* prin picurare, reacția (1) avînd loc prin simpla difuziune a acestora în soluția de amoniac.

După terminarea reacției, masa de reacție a fost trecută cantitativ într-un pahar cîntărit în prealabil și supusă evaporării pe baia de nisip, în scopul eliminării excesului de NH_3 și al obținerii reziduului solid. Produsul solid s-a uscat apoi în etuvă la 110°C și după răcire în exsicator s-a cîntărit, determinîndu-se cantitatea de NaBr obținută.

Din studiul datelor din literatură și al celor obținute în încercările preliminare de laborator s-a constatat că randamentul de obținere a NaBr este puternic influențat de următorii parametri:

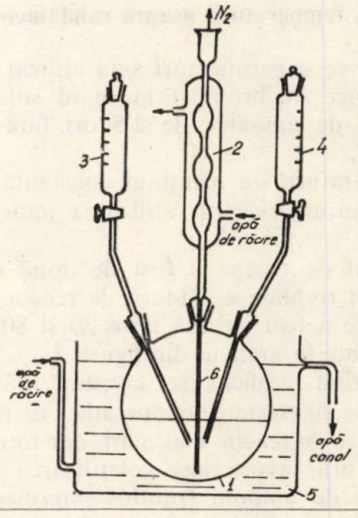
— excesul reducătorului;

— temperatura de reacție;

— concentrația soluțiilor de reactivi;

— debitele.

Fig. 1



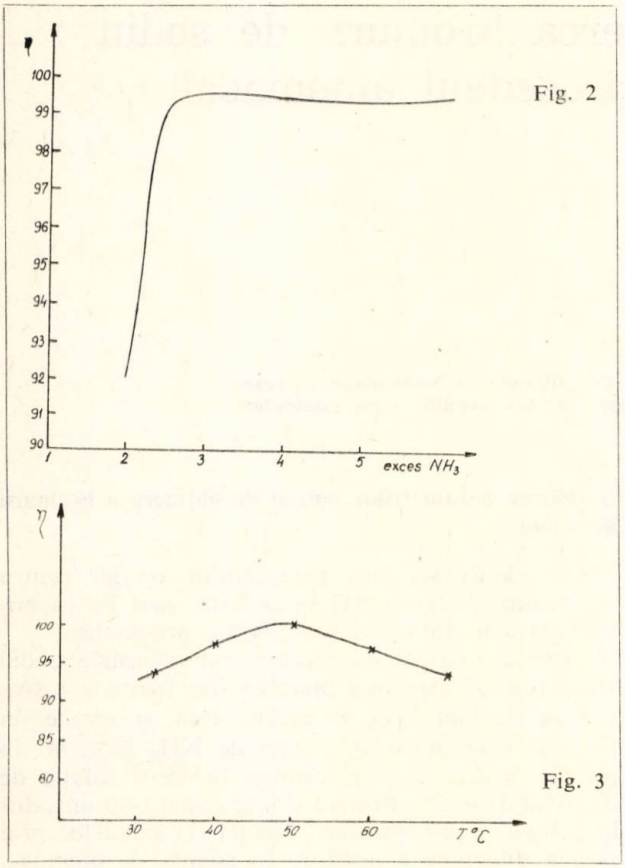


Fig. 2

Fig. 3

Influenţa excesului de reducător asupra randamentului

În vederea obţinerii influenţei acestui parametru asupra randamentului de obţinere a bromurii, s-au menţinut constante cantităţile de brom şi hidroxid de sodiu soluţie 60%, utilizîndu-se în cantităţi stoichiometrice şi fiind introduse în debite constante.

Rezultatele obţinute în cazul variaţiei cantităţii de NH_3 de la cantitatea stoichiometrică la un exces de 5 ori mai mare decît cel teoretic sînt redate în figura 2.

Se constată că la un exces de amoniac de 1,5 ori mai mare decît cantitatea teoretică randamentul de reacţie tinde spre 100%.

Influenţa temperaturii asupra randamentului

În aceste experimentări s-au utilizat cantităţi stoichiometrice de brom şi hidroxid soluţie 60% şi o cantitate de amoniac de 2,5 ori faţă de cantitatea teoretică.

Temperatura s-a menţinut constantă în tot timpul unei determinări, prin utilizarea unui termostat reglabil.

Timpul de reacţie a fost de două ore, în scopul eliminării treptate a căldurii de reacţie. Temperatura de reacţie a fost variată între 30 şi 80°C, rezultatele fiind redate în graficul din figura 3.

Urmărind graficul se constată că randamentul se măreşte cu creşterea temperaturii de reacţie, datorită unei viteze de reacţie mai mari, dar totodată creşterea temperaturii favorizează volatilizarea bromului şi a bromurii de amoniu (produs intermediar). De asemenea, creşterea temperaturii măreşte cantitatea de bromat de sodiu, ceea ce duce la scăderea randamentului reacţiei.

Din determinările experimentale se constată că temperatura optimă de reacţie este de 40—50°C.

Influenţa concentraţiei soluţiei de NaOH asupra randamentului

La determinarea influenţei pe care o are acest parametru asupra randamentului de reacţie s-au utilizat cantităţi stoichiometrice de brom şi NaOH şi o cantitate de 2,5 ori mai mare de amoniac soluţie 25%. Temperatura s-a menţinut constantă la 45°C, iar timpul de reacţie la o oră. Concentraţia soluţiei de hidroxid de sodiu s-a variat între 30 şi 60%. Rezultatele obţinute sînt redate în graficul din figura 4.

Diagrama obţinută arată că randamentul reacţiei creşte cu mărirea concentraţiei de hidroxid. Concentraţia nu poate creşte însă peste 60%, deoarece soluţiile devin prea vîscoase şi greu de manipulat.

Influenţa timpului de reacţie asupra randamentului

În această serie de experimentări s-au utilizat concentraţii stoichiometrice de brom şi hidroxid de sodiu soluţie 60%, o cantitate de 2,5 ori mai mare de amoniac soluţie 25% şi o temperatură de 45°C. Timpul a variat de la 15 la 120 min. Rezultatele obţinute sînt redate în diagrama din figura 5. Din diagramă se constată că timpul minim pentru a avea un randament bun este de 30 min.

Concluzii asupra procesului tehnologic

Procesul chimic care are loc la obţinerea NaBr prin procedeul amoniacal decurge după următoarele reacţii:

$$6NaOH + 3Br_2 = 3NaBr + 3NaBrO + 3H_2O \quad (2)$$

$$3NaBrO + 2NH_4OH = 3NaBr + N_2 + 5H_2O \quad (3)$$

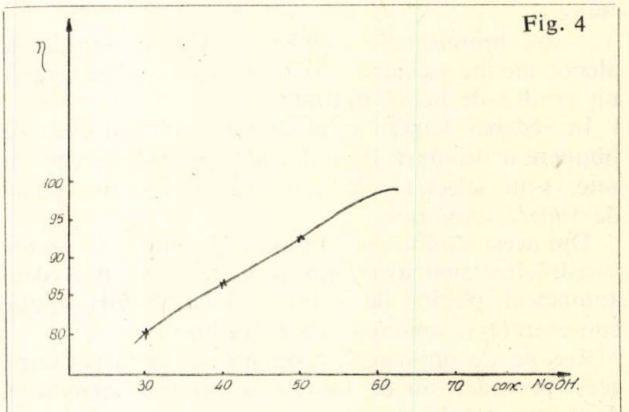


Fig. 4

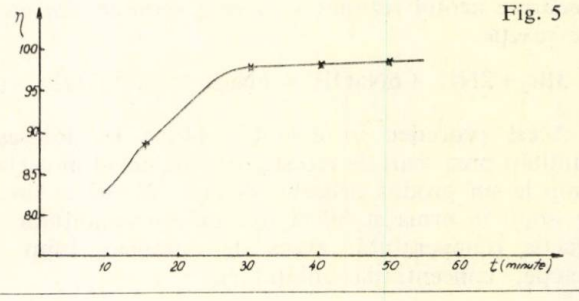


Fig. 5

$$6NaOH + 3Br_2 + 2NH_4OH = 6NaBr + N_2 + 8H_2O \quad (4)$$

Secundar pot avea loc și reacțiile (5) și (6):

$$8NH_3 + 3Br_2 = 6NH_4Br + N_2 \quad (5)$$

$$6NH_4Br + 6NaOH = 6NH_3 + 6H_2O + 6NaBr \quad (6)$$

$$6NaOH + 3Br_2 + 2NH_3 = 6NaBr + N_2 + 6H_2O \quad (7)$$

Aceste reacții elementare constituie cauza utilizării unui exces de amoniac în soluție, care este necesar și pentru a preveni reacția secundară de disproporționare a hipobromitului la bromat și bromură (8):

$$3NaBrO = NaBrO_3 + 2NaBr \quad (8)$$

Formarea bromatului de sodiu, este o reacție nedorită, deoarece se reduce mai greu cu NH_3, și aceasta numai în prezența catalizatorilor. Evitarea formării acestui compus se realizează prin conducerea procesului chimic la o temperatură cît mai scăzută și cu un conținut minim de hidroxid de sodiu în soluție.

Ținînd cont de aceste considerații și de parametrii optimi stabiliți experimental, obținerea bromurii de sodiu prin procedeul amoniacal trebuie să decurgă respectînd următorii parametrii:

— Soluția de amoniac 25% se va introduce de la început în vasul de reacție într-o cantitate de minimum 2,5 ori cantitatea teoretică.

— Bromul lichid și hidroxidul de sodiu soluție 60% se vor introduce concomitent în vasul de reacție ce conține amoniacul. Introducerea acestor reactivi se face în vînă subțire, pentru a se evita supraîncălzirea masei de reacție.

— Reacția, fiind puternic exotermă, este necesară o bună răcire a reactorului, precum și o reglare atentă a debitelor bromului și hidroxidului.

— Amoniacul și hidroxidul de sodiu se vor utiliza în soluții concentrate (25%, respectiv 60%) pentru a se obține viteze de reacție ridicate și soluții concentrate de bromură de sodiu.

— Cristalizarea bromurii de sodiu se recomandă a se efectua în vase emailate, închise, la temperatura de 116—120°C, pînă la obținerea unei saramuri concentrate (raportul solid: lichid = 4:1) care se răcește la 60°C, pentru a se obține bromura anhidră.

Cristalele de bromură de sodiu anhidră se separă prin centrifugare la o temperatură de minimum 52°C, în concordanță cu datele din literatură [13, 20 21], evitîndu-se astfel formarea cristalohidratului $NaBr \cdot 2H_2O$.

Bromura astfel obținută se usucă la uscător la 110°C.

Bromura de sodiu anhidră se introduce imediat în ambalaje ermetice, pentru a se evita absorbția apei.

În cazul în care se urmărește obținerea cristalohidratului $NaBr \cdot 2H_2O$ nu mai sînt necesare aceste precauții, iar cristalizarea se efectuează la o temperatură mai mică de 50,7°C, uscarea făcîndu-se în aer la temperatura de maximum 50°C.

În figura 6 se redă schema fluxului tehnologic de obținere a bromurii de sodiu prin procedeul amoniacal.

Calitatea produsului

Bromura de sodiu obținută în laborator conform schemei tehnologice date, utilizînd materii prime p.a.,

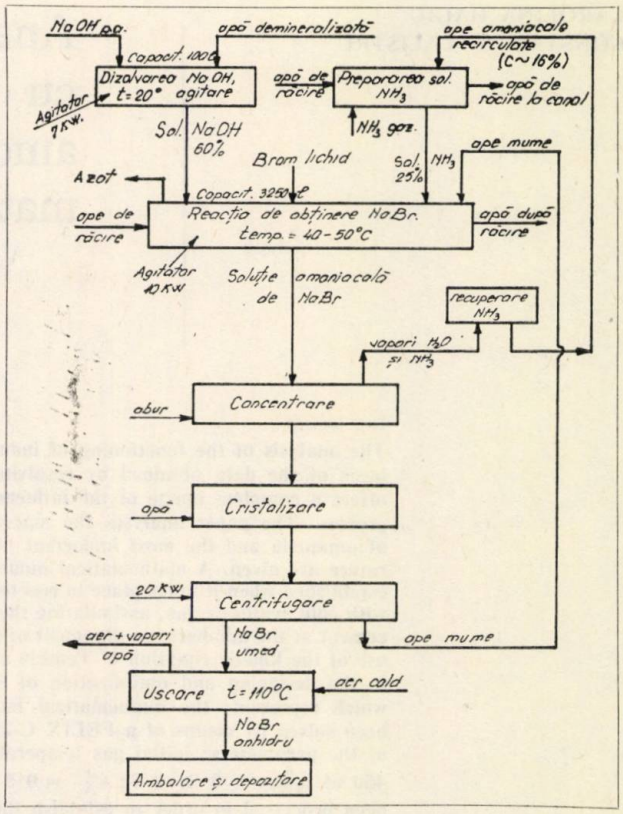


Fig. 6.

este deosebit de pură (99,8—100%), condițiile de puritate fiind superioare celor din farmacopeea română (tabelul 1).

Tabelul 1

CONDIȚII DE PURITATE

	Prevăzut de farmacopee, %	Realizat în laborator, %
Alcalinitate	lipsă	lipsă
Arsen	lipsă	lipsă
Ba^{2+}, Ca^{2+}	lipsă	lipsă
Bromați	lipsă	lipsă
Fe	0,006	lipsă
Ioduri	lipsă	lipsă
Metale grele	0,001	lipsă
K^+	lipsă	lipsă
SO_4^{-2}	0,02	lipsă
Pierderi prin uscare	5	0,2
Conținut de NaBr	99—100	99,8—100

Realizarea instalației industriale de obținere a bromurii de sodiu prin procedeul amoniacal, utilizînd materii prime din țară, și anume bromul extras din apele de sondă, iar amoniacul și hidroxidul de sodiu tehnic, se va putea efectua după un prealabil studiu, în care se vor folosi materii prime tehnice.

Bibliografie

1. * * * Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie — Nummer 21 — Natrium 1928 Verlag Chemie GmbH, Berlin, p. 414—431.
2. JOLLES, Z. E. Bromine and its compounds. Ed. Ernest Beun Limited, Londra, 1966.
3. KSENZEAKO, I. și STASINEVICI, D. S. Tehnologia bromului și a iodului. Casa de publicații de stat chimice, științifice și tehnice Moscova, 1960.
4. RIPAN, R., CETEANU, I. Metale, I. Ed. tehnică, București, 1969.
5. * * * Chem. Ind., 9, 1971, p. 1161—1164.

* * *

CAROLINA HAGIU
CONSTANTIN CALISTRU

Analiza funcționării reactoarelor cu straturi pentru sinteza amoniacului pe baza modelului matematic

D.C. 661.53

The analysis of the functioning of industrial reactors for ammonia synthesis on the basis of the data obtained by resolving on the computer the mathematical model offers a complete image of the influence of the parameters on the evolution of the process. The paper analyses the macrokinetic mechanism of the synthesis process of ammonia and the most important kinetic equations existing in the relevant literature are given. A mathematical model of the ammonia synthesis process has been established when it takes place in reactors with layers and direct intermediary cooling with cold synthesis gas, assimilating the real reactor with a reactor with ideal displacement at the adiabatic development of the process on the catalyst layers and making use of the kinetic equation of Temkin and Pijev, equation with the widest utilization in the designing and optimization of industrial reactors. The system of equations which represents the mathematical model of the ammonia synthesis process has been solved by means of a FELIX C-256 computer for the following variation field of the parameters: initial gas temperature $T^\circ = 523°K - 723°K$; $P = 300$ at and 450 at ; $x^0_{NH_3} = 0{\cdot}2-0{\cdot}7$; $x^0_{A''} = 0{\cdot}5$. The results obtained with the computer have been processed in order to establish the validity of the mathematical model and of the analysis of the functioning of an industrial reactor with three catalyst layers and direct cooling with cold synthesis gas.

Procesul de sinteză a amoniacului se realizează la scară industrială în diferite tipuri de reactoare, dintre care cele mai răspîndite sînt reactoarele cu straturi și schimb de căldură intermediar direct sau indirect și reactoarele cu schimb de căldură simultan. Analiza funcționării unui reactor industrial pe baza datelor obținute prin rezolvarea la calculator a sistemului de ecuații care reprezintă modelul matematic permite stabilirea căilor de perfecționare a procesului pentru creșterea capacității de producție și exploatarea rațională a instalației.

În această lucrare se concretizează problemele specifice referitoare la modelarea macrocinetică a procesului de sinteză a amoniacului și se stabilește modelul matematic pentru un reactor cu catalizatorul montat în straturi și cu răcire intermediară directă cu gaz rece de sinteză, asimilînd reactorul real cu un reactor cu deplasarea ideală a fazei gazoase, pe straturi procesul desfășurîndu-se în regim termic adiabatic.

1. Modelarea macrocinetică

Procesul de sinteză a amoniacului se desfășoară la scară industrială ca proces catalitic utilizînd catalizatori pe bază de Fe redus, cu doi promotori, sub formă de granule poroase. Mecanismul macrocinetic al procesului se reprezintă prin următoarea schemă structurală:

$$-T_{N_2\,(H_2)[]g} \rightarrow -\,T_{N_2(H_2)p} \rightarrow -\,Ads_{N_2(H_2)} \rightarrow r \rightarrow -$$
$$-\,Des_{NH_3} \rightarrow$$

În funcție de condițiile de realizare, procesul se poate desfășura după oricare din următoarele modele macrocinetice: model macrocinetic transfer prin faza gazoasă, model macrocinetic transfer prin pori și model macrocinetic transformare. Modelul macrocinetic transformare include cele trei procese de transformare prezentate în schemă: adsorbție, reacție și desorbție.

Prin efectuarea experimentărilor la scară de laborator se stabilesc condițiile pentru desfășurarea procesului după fiecare din modelele menționate. Pentru organizarea experimentărilor este necesar ca, în primă etapă, să se presupună realizate condițiile pentru fiecare model macrocinetic posibil și să se realizeze modelarea matematică a procesului. Analiza procesului prin intermediul modelului matematic indică condițiile necesare pentru realizarea experimentărilor la scară de laborator și, de asemenea, oferă indicații prețioase pentru analiza procesului la scară industrială.

În literatura consacrată cercetării cineticii procesului de sinteză a amoniacului sînt prezentate numeroase ecuații cinetice, unele dintre acestea putînd fi aplicate pentru proiectarea reactoarelor industriale [1—19, 23, 24]. Domeniul de aplicabilitate a acestor ecuații trebuie precizat cu mare atenție, deoarece fiecare din ecuațiile stabilite este valabilă pentru anumite condiții de experimentare. Cele mai importante ecuații cinetice sînt prezentate în tabelul 1.

Din ecuațiile prezentate în tabelul 1, două sînt cele mai utilizate astăzi pentru calculul reactoarelor indus-

Tabelul 1

ECUAȚII CINETICE PENTRU SINTEZA AMONIACULUI

Nr. crt.	Ecuația cinetică	Bibliografie
1	$\frac{dx_{NH_3}}{d\tau} = K_1 p_{N_2} p_{H_2} - K_2$	[1]
2	$\frac{dp_{NH_3}}{d\tau} = K_1 p_{N_2}\left(\frac{p_{H_2}^2}{p_{NH_3}^2}\right)^{\alpha} - \left(\frac{p_{NH_3}^2}{p_{H_2}^3}\right)^{1-\alpha}$; $\alpha = 0{,}5$	[2]
3	$k = P^{0,5} V_1 (1 + x_{NH_3}^0) \int_{x_{NH_3}^0}^{x_{NH_3}} \frac{[x_{NH_3}(1 - x_{NH_3})^{1,5} dx]}{(1 + x_{NH_3})^2 [L^2 (1 - x_{NH_3})^4 - x_{NH_3}^2)]}$ în care: $k = (0{,}75)^{-1,5} RT^0 \sigma k_2^0$; $L = \frac{x_{NH_3}^e}{(1 - x_{NH_3}^e)^2}$	[4, 8]
4	$r_{NH_3} = \frac{k_2^0 (a_{N_2} k_a^2 - a_{NH_3}^2 / a_{H_2}^3)}{(1 + k_3^0 a_{NH_3} / a_{H_2}^w)^{2\alpha}}$	[12–14]
5	$\frac{dx_{NH_3}}{dl} = AB\,\varphi_1(T)[\varphi_2(T) - \varphi_3(x_{NH_3})]\,\varphi_4(x_{NH_3})(1 + x_{NH_3})^3$ în care: $\varphi_1(T) = \frac{723}{T} \exp \frac{E}{R}\left(\frac{1}{723{,}2} - \frac{1}{T}\right)$; $\varphi_2(T) = \frac{b^2 (x_{NH_3}^e)^2}{(1 - b x_{NH_3}^e)^2}$ $\varphi_3(x_{NH_3}) = \frac{b^2 x_{NH_3}^2}{(i - b x_{NH_3})^2}$; $\varphi_4(x_{NH_3}) = \frac{(i - b x_{NH_3})^{2,5}}{b x_{NH_3}}$ $b = \frac{1 + x_{A''}^0}{1 - x_{A''}^0}$; $A = \frac{1}{(1 - x_{A''}^0)^{0,5}(1 + x_{A''}^0)}$; $B = \frac{\rho_0 k_{450}}{P^{0,5} G}$	[12–14, 24]
6	$w = k' p_{H_2}^{0,5} p_{N_2}^{0,5}$ și $w = \frac{k_{\pm} \cdot p_{N_2}^{1-\alpha}\left(1 - \frac{1}{K} \cdot \frac{p_{NH_3}^2}{p_{N_2} p_{H_2}^3}\right)}{\left(\frac{l}{p_{H_2}} + \frac{1}{K} \cdot \frac{p_{NH_3}^2}{p_{N_2} p_{H_2}^3}\right)\left(\frac{l}{p_{H_2}} + 1\right)^{1-\alpha}}$	[6, 7]
7	$w = \frac{k_{\pm} \cdot p_{N_2} - k \frac{p_{NH_3}^2}{p_{H_2}^3}}{\left(\frac{p_{NH_3}}{p_{H_2}^3} + C \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}\right)^{\alpha}}$; $\alpha = 0{,}5$ $C = 1{,}15 \cdot 10^{-6} \exp\left[\frac{8930}{T}\right]$	[18, 19]
8	$r_{NH_3} = 2K\left[K_a^2 a_{N_2}\left(\frac{a_{H_3}^3}{a_{NH_4}^2}\right)^{\beta} - \left(\frac{a_{NH_3}^2}{a_{H_2}^3}\right)^{1-\beta}\right]$; $\beta = 0{,}5$ $K = 8{,}849 \cdot 10^{-14} \exp\left[-\frac{40765}{RT}\right]$	[15]
9	$\frac{d\gamma_{NH_3}}{d\tau} = Ke^{-b \cdot \gamma_{NH_3}}$; $b = \frac{3850}{T} - 4{,}1585$ $K = 10^8 e^{-27000/RT}$	[16, 17]

triale: ecuația Benton (1) și ecuația Temkin și Pîjev (2, 3). Ecuația Temkin și Pîjev a fost dedusă pe baza teoriei adsorbției pe suprafețe neomogene, considerînd procesul de adsorbție a azotului drept stadiu limitativ. Această ipoteză a fost verificată de T a n a k a [3], care demonstrează prin date experimentale că pentru catalizatorul industrial de fier cu doi promotori (K_2O și Al_2O_3), între 305 și 390°C, treapta determinantă de viteză o constituie adsorbția azotului. Ecuația Temkin și Pîjev este riguros valabilă pentru catalizator industrial de Fe redus activat cu Al_2O_3 și K_2O, pentru temperaturi cuprinse între 350 și 500°C, amestec stoichiometric de reactanți și presiunea atmosferică. De asemenea autorii precizează că ecuația este valabilă pentru cazul în care masa de reacție finală are compoziția apropiată de echilibru. T e m k i n demonstrează prin calcule teoretice [4, 8] că ecuația este valabilă și pentru presiuni mai mari decît presiunea atmosferică, în acest caz constantele de viteză k_1 și k_2 depinzînd de presiunea totală P. În cazul utilizării altor tipuri de catalizatori, ecuația Temkin și Pîjev este valabilă, cu observația că valoarea coeficientului α nu este întotdeauna egală cu 0,5. Astfel, pentru catalizatori pe bază de Fe și Co, M o r o z o v [5] găsește pentru α valori cuprinse între 0,2 și 0,5, în funcție de conținutul de Co în catalizator. Cînd concentrația amoniacului în amestecul de gaze este departe de valoarea de echilibru, T e m k i n și colaboratorii [6, 7] stabilesc o altă formă a ecuației cinetice (6).

Datele experimentale confirmă rezultatele calculelor teoretice efectuate de T e m k i n, un mare număr de lucrări fiind consacrat verificării ecuației Temkin și Pîjev [9—11]. Această ecuație concordă cu datele experimentale la presiuni cuprinse între 0,1 și 500 at, dacă se ia în considerație dependența de presiune a constantelor vitezelor de reacție.

2. Modelarea matematică

Pentru stabilirea modelului matematic al procesului de sinteză a amoniacului trebuie concretizate regimul hidrodinamic și regimul termic. De asemenea, prin experimentare directă pe reactorul industrial sau

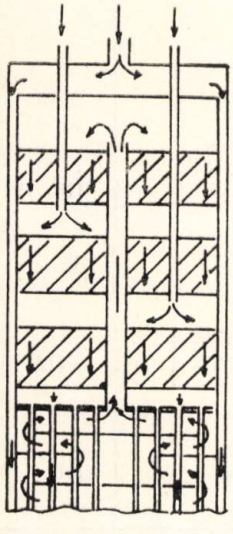


Fig. 1. Reactor de sinteză a amoniacului cu trei straturi de catalizator și răcire intermediară directă.

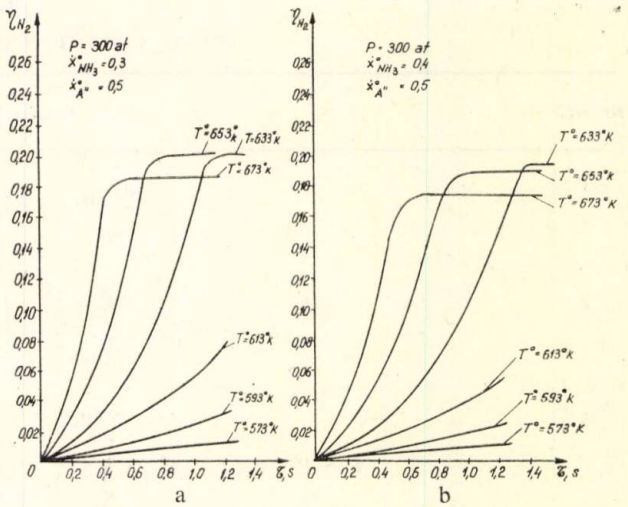


Fig. 2. Variația gradului de transformare ηN_2 pentru $P = 300$ at., $T^\circ = 573 \div 673$ K, $\dot{x}^0_{A''} = 0{,}5$ și $\dot{x}^0_{NH_3} = 0{,}3$ (a) și $\dot{x}^0_{NH_3} = 0{,}4$ (b)

în condiții de laborator, trebuie stabilit modelul macrocinetic după care se desfășoară procesul și trebuie concretizată ecuația acestuia [22].

Reactorul pentru sinteza amoniacului cu trei straturi de catalizator și răcire intermediară directă cu gaz rece este prezentat schematic în figura 1. Reactorul poate fi asimilat cu un reactor cu deplasarea ideală a fazei gazoase, neglijînd transferul de masă radial. Pe straturile de catalizator procesul se desfășoară în regim termic adiabatic.

Literatura consacrată cercetării cineticii procesului de sinteză a amoniacului atestă desfășurarea procesului după modelul macrocinetic transformare, și anume adsorbția azotului pe suprafața catalizatorului. Dintre toate ecuațiile cinetice elaborate pînă astăzi, cea mai largă utilizare pentru proiectarea și optimizarea reactoarelor industriale o are ecuația T e m k i n și Pîjev [2, 4, 8].

Pornind de la aceste considerente, modelul matematic pentru reactorul de sinteză a amoniacului cu straturi, asimilat cu un reactor cu deplasarea ideală a fazei gazoase, regim adiabatic și model macrocinetic transformare, va fi reprezentat prin ecuațiile:

$$\begin{cases} \dfrac{d\eta_{N_2}}{d\tau} = (r_{NH_3})/2x^0_{N_2} \\ \dfrac{dT}{d\tau} = \dfrac{(-\Delta_R H^0_{T,P})}{C_{p[]g}}(r_{NH_3}) \end{cases} \quad (1)$$

În aceste ecuații, (r_{NH_3}) reprezintă ecuația modelului macrocinetic transformare; expresia acestei mărimi se obține efectuînd unele transformări în ecuația Temkin și Pîjev: se înlocuiesc presiunile parțiale prin intermediul fracțiilor molare și al presiunii totale, iar fracțiile molare, prin expresiile lor [20] pentru amestecul stoichiometric de azot și hidrogen. De asemenea, din condiția de echilibru cînd viteza reacției directe este egală cu viteza reacției inverse, se exprimă constanta de viteză k_1 prin intermediul constantei de echilibru K_p și al constantei de viteză k_2. În aceste

condiții se obține sistemul de ecuații (2), care reprezintă modelul matematic al procesului studiat:

$$(2)\begin{cases}\dfrac{d\eta_{N_2}}{d\tau}=\dfrac{k_2}{P^{0,5}}\cdot\dfrac{\left(4+\dot{x}^0_{NH_3}+\dot{x}^0_{A''}-\eta_{N_2}\right)^{0,5}}{\left(4+\dot{x}^0_{NH_3}+\dot{x}^0_{A''}-2\eta_{N_2}\right)\cdot 2\dot{x}^0_{N_2}}\cdot\left[\dfrac{3^3K_p^2P^2\left(1-\eta_{N_2}\right)^4-\left(\dot{x}^0_{NH_3}+2\eta_{N_2}\right)^2\left(4+\dot{x}^0_{NH_3}+\dot{x}^0_{A''}-2\eta_{N_2}\right)}{3^{1,5}\left(\dot{x}^0_{NH_3}+2\eta_{N_2}\right)\left(1-\eta_{N_2}\right)^{1,5}}\right]\\ \dfrac{dT}{d\tau}=\dfrac{\left(-\overline{\Delta_R H^0_{P,T}}\right)}{\overline{C_{p[]g}}}\cdot\dfrac{k_2}{P^{0,5}}\cdot\dfrac{\left(4+\dot{x}^0_{NH_3}+\dot{x}^0_{A''}\right)}{\left(4+\dot{x}^0_{NH_3}+\dot{x}^0_{A''}-2\eta_{N_2}\right)}\cdot\left[\dfrac{3^3K_p^2P^2\left(1-\eta_{N_2}\right)^4-\left(\dot{x}^0_{NH_3}+2\eta_{N_2}\right)^2\left(4+\dot{x}^0_{NH_3}+\dot{x}^0_{A''}-2\eta_{N_2}\right)}{3^{1,5}\left(\dot{x}^0_{NH_3}+2\eta_{N_2}\right)\left(1-\eta_{N_2}\right)^{1,5}}\right]\end{cases}$$

în care:

$$K_p=\frac{1}{\exp\left[2{,}303\left(\dfrac{-2074{,}8}{T}+2{,}49431\,gT+\beta T-1{,}8564\cdot10^{-7}\cdot T^2+I\right)\right]} \quad (3)\ [21]$$

Valorile mărimilor β și I sînt prezentate în [21]:

$$k_2=\left(\frac{300}{P}\right)^{0,65}\exp\left[\frac{-24092{,}2}{T}+33{,}5566\right] \quad (4)\ [22]$$

$$\overline{\Delta_R H^0_{T,P}}=9157{,}1+\left(0{,}545+\frac{840\cdot6}{T}+\frac{459{,}7\cdot10^6}{T^3}\right)P+$$

$$+5{,}347T+2{,}525\cdot10^{-4}T^2-1{,}693\cdot10^{-6}\cdot T^3 \quad (5)\ [21]$$

Pentru calculul mărimii $\overline{C_{p[]g}}$ sînt necesare căldurile specifice ale componentelor ca funcții de temperatură și presiune. Datele existente în literatura de specialitate [23] demonstrează că variațiile căldurilor specifice ale componentelor în funcție de presiune sînt mici și pot fi neglijate. În această lucrare se utilizează expresiile căldurilor specifice preluate din [25].

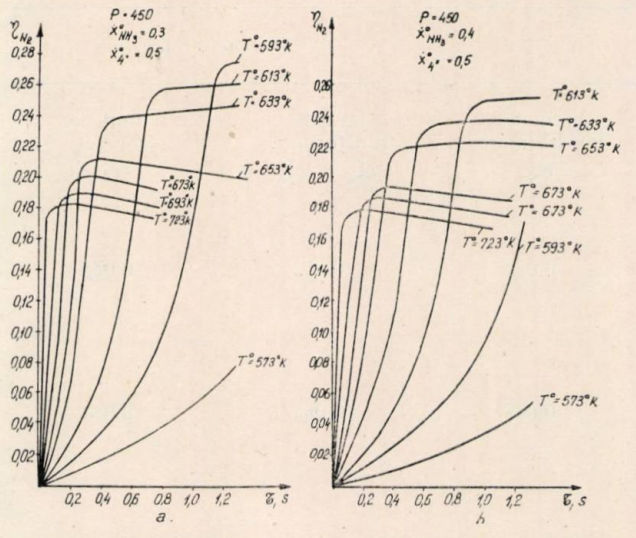


Fig. 3. Variația gradului de transformare $\eta_i N$ pentru $P = 450$ at., $T^\circ = 573-723$ K, $\dot{x}^0_{A''} = 0,5$ și $x^0_{NH_3} = 0,3$ (*a*) și $\dot{x}^0_{NH_3} = 0,4$ (*b*)

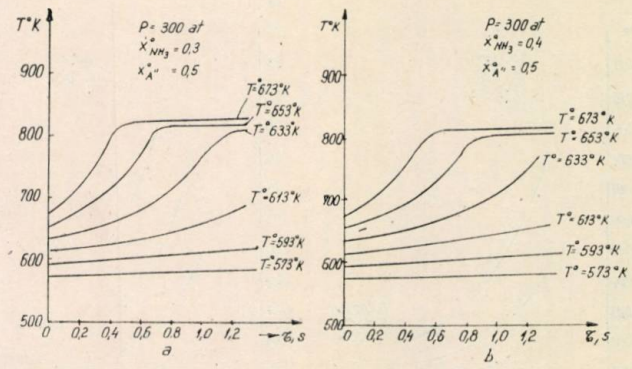


Fig. 4. Variația temperaturii (T) în timp pentru $P = 300$ at., $T^\circ = 573-673$°K, $\dot{x}^0_{A''} = 0,5$ și $\dot{x}^0_{NH_3} = 0,3$ (*a*) și $\dot{x}^0_{NH_3} = 0,4$ (*b*)

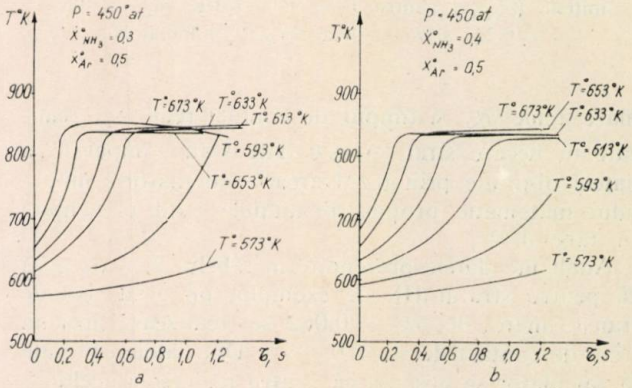


Fig. 5. Variația temperaturii (T) în timp pentru $P = 450$ at., $T^\circ = 573 \cdot 673$ K, $\dot{x}^0_{A''} = 0,5$ și $\dot{x}^0_{NH_3} = 0,3$ (*a*) și $\dot{x}^0_{NH_3} = 0,4$ (*b*)

Sistemul de ecuații diferențiale (2) împreună cu ecuațiile (3—5), care reprezintă modelul matematic al procesului de sinteză a amoniacului, a fost rezolvat pe un calculator FELIX C-256, utilizînd metoda de integrare Runge-Kutta cu patru pași. Integrarea s-a efectuat pentru un domeniu de variație a parametrilor care include și valorile parametrilor de funcționare a reactoarelor industriale cu straturi pentru sinteza amoniacului. Modelul matematic a fost rezolvat pentru: P = 300 at și 450 at; $T^0 = 573$—723 K; $\dot{x}^0_{NH_3} = 0,2$—$0,7$; $\dot{x}^0_{A''} = 0,5$. Timpul de contact a luat valori între 0 și 1,5 s, cu pasul 0,05.

Rezultatele obținute la calculator s-au prelucrat prin reprezentare grafică în coordonatele η_{N_2} — — τ; T — τ, și η_{N_2} — $\dot{x}^0_{NH_3}$. Cîteva din cele mai semnificative diagrame sînt prezentate în figurile 2—6.

Datele obținute la calculator sînt utilizate pentru analiza funcționării reactoarelor industriale cu straturi și răcire intermediară directă. Este necesară, în primul rînd, verificarea modelului matematic stabilit, respectiv a rezultatelor obținute la calculator, prin stabilirea valabilității utilizării lui pentru reactoarele industriale analizate. În acest scop, pe baza datelor privind funcționarea unui reactor industrial cu trei straturi de catalizator și răcire directă cu gaz rece de sinteză, s-au calculat gradele de transfor-

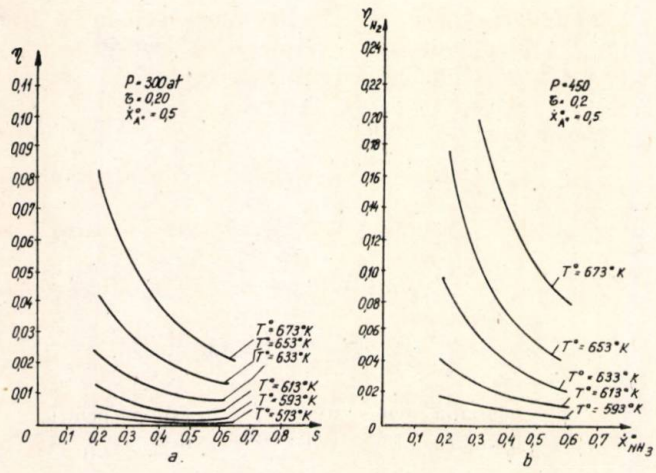


Fig. 6. Variația gradului de transformare ηN_2 în funcție de conținutul de amoniac în faza gazoasă inițială ($\dot{x}^0_{NH_3}$), pentru $T^\circ = 573$—673 K, $\dot{x}^0_{A''} = 0{,}5$, $\tau = 0{,}2$, s și $P = 300$ at (*a*) și $P = 450$ at (*b*).

mare reale $\eta^r_{N_2}$ și timpul de contact real (τ^r), realizate în fiecare strat. Aceste date s-au comparat cu datele obținute prin rezolvarea la calculator a modelului matematic propus, rezultatele fiind prezentate în tabelul 2.

Analizînd datele prezentate în tabelul 2 se observă că pentru stratul III, de exemplu, un grad real de transformare de $\eta^r_{N_2} = 0{,}062$ se realizează într-un timp de contact de $\tau^r = 0{,}078$ s. Din datele obținute la calculator se observă că pentru realizarea aceluiași grad de transformare $\eta^c_{N_2} = 0{,}062$ ar fi necesar un timp de contact $\tau^c = 0{,}072$ s. Diferența între cele două valori ale timpului de contact este mică (6.10^{-3} s); pentru straturile I și II această diferență se menține la valori cuprinse între $0{,}9.10^{-3}$ s și $3{,}1.10^{-3}$ s. Se observă că datele reale privind funcționarea reactorului concordă suficient de exact cu datele obținute prin rezolvarea la calculator a modelului matematic propus, ceea ce permite să se tragă concluzia că modelul matematic stabilit descrie suficient de exact procesul din reactorul industrial. Se poate considera că diferențele ce apar între τ^r și τ^c, de ordinul 1.10^{-3}—6.10^{-3} s, provin, datorită aproximărilor făcute la stabilirea modelului matematic, și erorilor introduse la stabilirea valorilor medii ale parametrilor de funcționare a reactorului industrial, precum și a interpolărilor efectuate la aprecierea valorilor mărimilor $\eta^c_{N_2}$ și τ^c, din datele obținute la calculator.

Analizînd datele prezentate în figurile 2 și 3 se constată că valori mari ale gradelor de transformare ($\eta_{N_2} > 0{,}2$) se obțin la timpi de contact relativ mici ($\tau = 0{,}2$—$0{,}3$ s), pentru temperaturi inițiale mari ($T^0 > 633$ K), presiuni mari (450 at) și conținut cît mai mic de amoniac în faza gazoasă inițială. Astfel, la $P = 450$ at și conținut inițial de amoniac $\dot{x}^0_{NH_3} = 0{,}3$, la un timp de contact egal cu 0,2 s, egal cu cel din instalația industrială, se obțin gradele de transformare prezentate în tabelul 3.

O scădere a temperaturii inițiale cu 20 K (de la 673 la 653 K) determină scăderea gradului de transformare cu aproximativ 50%. Pentru reactorul industrial analizat, care funcționează la $P = 430$ at și în care timpul de contact este 0,2 s, temperatura inițială pentru care se obțin grade de transformare maxime este de aproximativ 400°C. La un timp de contact impus și pentru a realiza același grad de transformare, temperatura inițială optimă se deplasează spre valori mai mici odată cu creșterea presiunii.

Variația temperaturii gazelor în stratul de catalizator este prezentată în figurile 4 și 5. Se observă că la presiunea de 450 at, $T^\circ = 653$—673 K, temperatura gazelor crește rapid într-un timp relativ mic pînă la valoarea maximă, după care rămîne constantă sau scade ușor pentru $T^\circ \geqslant 673$ K.

Creșterea conținutului de amoniac în masa de reacție inițială, la un conținut constant de inerte,

Tabelul 2

DATE PRIVIND FUNCȚIONAREA REACTORULUI INDUSTRIAL CU STRATURI COMPARATIV CU DATELE OBȚINUTE PRIN REZOLVAREA LA CALCULATOR A MODELULUI MATEMATIC PROPUS

Date privind funcționarea reactorului industrial				Date obținute la calculator	
stratul	parametrii de funcționare	timp de contact τ^r, s	grad de transformare $\eta^r_{N_2}$	grad de transformare $\eta^c_{N_2} = \eta^r_{N_2}$	timp de contact τ^c, s
I	$P = 430$ at $T^0 = 693$ K $\dot{x}^0_{NH_3} = 0{,}334$ $\dot{x}^0_{A''} = 0{,}5$	0,0519	0,072	0,072	0,055
II	$P = 430$ at $T^0 = 723$ K $\dot{x}^0_{NH_3} = 0{,}556$ $\dot{x}^0_{A''} = 0{,}448$	0,0631	0,068	0,068	0,064
III	$P = 430$ at $T^0 = 726$ K $\dot{x}^0_{NH_3} = 0{,}688$ $\dot{x}^0_{A''} = 0{,}456$	0,078	0,062	0,062	0,072

Tabelul 3

VARIAȚIA GRADULUI DE TRANSFORMARE ÎN FUNCȚIE DE TEMPERATURA INIȚIALĂ, PENTRU $P = 450$ at, $\dot{x}^0_{NH_2} = 0{,}3$, $\tau = 0{,}2$ s.

Temperatura inițială $T°$, K	Grad de transformare η_{N_2}
673	0,1970
653	0,1064
633	0,0738
613	0,0274
593	0,01408

determină scăderea rapidă a gradului de transformare, așa cum se observă din figura 6. La $\tau = 0{,}2$ s, $P = 450$ at și $T° = 673$ K, creșterea conținutului de amoniac de la $\dot{x}^0_{NH_3} = 0{,}3$ la $\dot{x}^0_{NH_3} = 0{,}4$ determină scăderea gradului de transformare cu 27% (de la 0,197 la 0,144).

3. Concluzii

Se precizează mecanismul macrocinetic și modelele macrocinetice posibile în procesul de sinteză a amoniacului. Se prezintă cele mai importante ecuații cinetice din literatura de specialitate.

Se stabilește modelul matematic al procesului de sinteză a amoniacului considerînd că procesul se desfășoară după modelul macrocinetic transformare (ecuația Temkin și Pîjev), într-un reactor cu straturi adiabatice de catalizator și cu deplasarea ideală a fazei gazoase.

Sistemul de ecuații diferențiale care constituie modelul matematic s-a rezolvat la un calculator FELIX C-256, dîndu-se valori diferite pentru temperatură, presiune și compoziția inițială a gazelor. Rezultatele obținute la calculator sînt prelucrate prin reprezentare grafică, punînd în evidență variația gradului de transformare și a temperaturii în strat în funcție de temperatura inițială a masei de reacție, de presiune și de conținutul inițial de amoniac în faza gazoasă.

Pe baza datelor privind funcționarea unui reactor industrial cu trei straturi de catalizator și răcire intermediară directă cu gaz rece de sinteză și a datelor obținute la calculator, se discută valabilitatea modelului matematic. Se efectuează apoi analiza procesului pe baza datelor obținute la calculator, metodă ce oferă o imagine completă referitoare la influența parametrilor asupra desfășurării procesului.

Notații

Cp_{Ai} — căldura specifică molară a componentului A_i, cal/mol · grd.

$\overline{C_p[]_g}$ — căldura specifică medie a fazei gazoase, cal/mol.grd.

$\overline{\Delta_R H^0_{T,P}}$ — efect termic mediu al reacției de sinteză a amoniacului, cal/mol.

I — constantă funcție de presiune (ecuația 3)

K_p — constanta de echilibru a reacției chimice

k_2 — constanta vitezei reacției de disociere a amoniacului

P — presiunea totală, at

T — temperatura absolută, K

$x^0_{NH_3}$, $x^0_{A''}$, $x^0_{N_2}$ — fracția molară inițială a amoniacului, inertelor și azotului

$\dot{x}^0_{NH_3}$, $\dot{x}^0_A$ — fracții inițiale, exprimate prin: $\dot{x}^0_{NH_3} = x^0_{NH_3}/x^0_{N_2}$ și $\dot{x}^0_{A''} = x^0_{A''}/x^0_{N_2}$

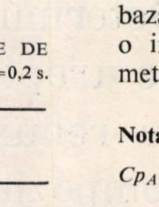
β — constantă, funcție de presiune (ecuația 3)

η_{N_2} — grad de transformare, fracții de unitate.

τ — timp de contact, s.

Bibliografie

1. BENTON, A. F. Ind. Eng. Chem. **19**, 1927, p. 494.
2. TEMKIN, M. I., PÎJEV, V. M. J. Fiz. Him. **13**, 1939, p. 851.
3. TANAKA, K. J. Res. Inst. Catal., Hokkaido Univ., **13**, 119, 1965; **14**, 153 (1966); **19**, 1971, p. 63.
4. TEMKIN, M. I. Him. Nauka i Prom. II, nr. 2, 1957, p. 219.
5. MOROZOV, N. M. ș.a. Kinetika i Kataliz VI nr. 1, 1965. p. **82**
6. TEMKIN, M. I., MOROZOV, N. M., SAPATINA, E. N. Kinetika i Kataliz IV, nr. 2, 1963, p. 260.
7. TEMKIN, M. I., MOROZOV, N. M., SAPATINA, E. N. Kinetika i Kataliz IV, nr. 4, 1963, p. 565.
8. TEMKIN, M. I. J. Fiz. Him. XXI, nr. 11, 1950, p. 1312.
9. ETERMAN, A. J. Dizertația, GIAP, 1941.
10. SIDOROV, J. P., LIVȘIȚ, V. D. J. Fiz. Him. **21**, 1947, p. 1177.
11. ȘIȘKOVA V.N. Dizertația, GIAP, 1955.
12. NIELSEN, A., KJAER, J. J. Catalysis 3, 1964, p. 68.
13. OZAKI, A., TAYLOR, H. S. Proc. Roy. Soc. A 258, 1960, p. 47.
14. BOUDART, M. Chem. Eng. Progr. **58**, 1962, p. 73.
15. DYSON, D. C., SIMON, J. M. Ind. Eng. Chem. Fund. **7**, nr. 4, 1968, p. 605.
16. ANOHIN, V. I., MUHLENOV, I. P., SARASOV, L. A. J. Pricl. Him. XLVI, 1973, p. 1754.
17. ANOHIN, V. I., MENȘOV, V. N., ZIEV, A. A. J. Pricl. Him. XLVIII 1975, p. 489
18. SMIRNOV, I. A., MOROZOV, N. M., TEMKIN, M. I. Docl. Acad. Nauk S.S.S.R. 153, 1963, p. 386.
19. SMIRNOV, I. A., MOROZOV, N. M., TEMKIN, M. I. Kinetika i Kataliz VI, 1965, p. 351.
20. CALISTRU, C. ș.a. Rev. Chimie, **28**, nr. 5, 1977, p. 447.
21. * * * Sprav. Azotcika, I, Izd. Himia, Moscova, 1967.
22. CALISTRU, C., LEONTE, C. Tehnologia substanțelor anorganice, Ed. Didactică și pedagogică, București, 1972.
23. J. SHAH MANESH. Ind. Eng. Chem. **59**, 1967, p. 72.
24. HAY, J. J., PALLAI, N. I. Him. i tehn. neorg. veșcestv, nr. 22, 1963, p. 1.
25. * * * Manualul inginerului chimist, II Ed. tehnică, București, 1952.



IOAN PRECUP
ULIANA GHEORGHIU
IOAN FARCAȘ
DORU GRIGORIU
ȘTEFAN DESPA
TATIANA MASALSCKY

Determinarea numărului de trepte teoretice în extracția cu reflux de extract de altă compoziție decît a extractului finit

D.C. 66.051.5

The graphical calculus methods of the number of gradients in the liquid extraction with reflux of extract of a different composition from that of the finished extract are discussed, using various representations of the liquid-liquid equilibrium. A calculus method is suggested for the case in which the aromatics concentration in the reflux is lower than that of the raw material. The conclusions are checked with the experimental results obtained in a pilot plant for the extraction of inferior aromatics from aromatised gasolines.

Numărul de trepte teoretice necesar separării prin extracție lichid—lichid a unui amestec de hidrocarburi, atît într-un proces în contracurent simplu, cît și cu reflux de aceeași compoziție sau diferită de a extractului finit, poate fi obținut folosind una din diagramele de: selectivitate, distribuție, triunghiulară, Janecke.

Independent de diagrama folosită, apar diferențieri în modul de trasare a numărului de trepte teoretice, deoarece refluxul poate fi mai concentrat sau mai puțin concentrat în hidrocarburi aromatice decît materia primă $(x_{R_0} > x_F$ sau $x_{R_0} < x_F)$.

I. Cazul în care $x_{R_0} > x_F$

Modul de calcul al numărului de trepte teoretice nu se deosebește în principiu de cel utilizat pentru cazul în care $x_{R_0} = x_{P_E}$ [1. 2], indiferent de modul de reprezentare folosit.

1. *Determinarea în diagrama triunghiulară*

După reprezentarea acestui tip de extracție în diagrama triunghiulară conform coliniarităților cunoscute*, trasarea numărului de trepte teoretice

* Pentru a verifica, în mod suplimentar, dacă reprezentarea este corectă se pot folosi și următoarele coliniarități: $\overline{GM'S}$, $\overline{R_0M'M}$, $\overline{R_nM'E_1}$, rezultate din bilanțurile de materiale aferente:

$$E_1 + R_n = M'$$

$$F + S + R_0 = E_1 + R_n;\ M + R_0 = M'$$

$$G + S = M'$$

adică M' este punctul de concurență a celor trei drepte (poziția punctului M' trebuie să concorde și cu cea calculată din $\frac{S}{R_0 + S} = \frac{\overline{GM'}}{\overline{M'S}}$).

se face ca în figura 1, ținînd seama că:

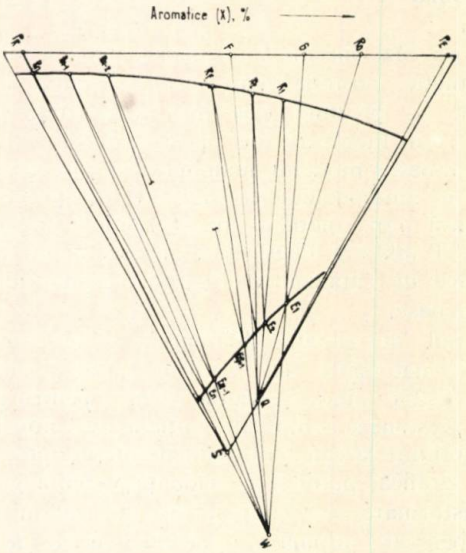


Fig. 1. Determinarea numărului de trepte teoretice în diagrama triunghiulară.

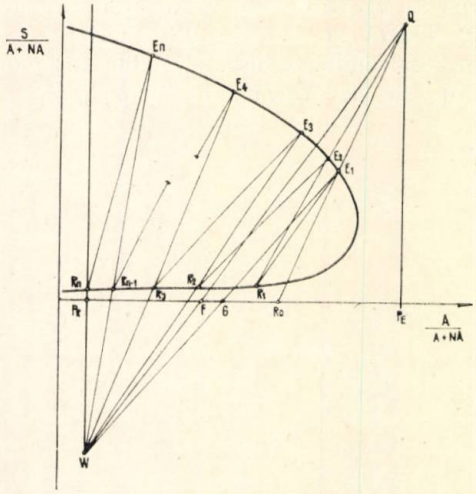


Fig. 2. Determinarea numărului de trepte teoretice în diagrama Janecke.

— soluțiile care ies din aceeași treaptă sînt în echilibru și deci se vor găsi pe aceeași conodă;

— extractele și rafinatele în contracurent (în neechilibru) sînt corelate prin bilanțuri de materiale și prin intermediul punctelor de operare (W pentru zona de extracție, respectiv Q pentru zona de stripare);

— schimbarea punctului de operare se face atunci cînd una din conodele implicate în construcția grafică a numărului de trepte intersectează dreapta $\overline{FQW}$.

Numărul de trepte teoretice necesar corespunde numărului de conode implicate în construcția grafică, treapta de alimentare corespunzînd conodei care intersectează dreapta $\overline{FQW}$.

Determinarea numărului de trepte poate fi începută de la ambele capete ale extractorului, deși, de regulă, se începe de la soluția finală de extract (E_1).

2. *Determinarea în diagrama Janecke*

Reprezentarea procesului în acest tip de diagramă se poate efectua fie pe baza aceloraşi coliniarități care permit reprezentarea lui în diagrama triunghiulară, fie pe baza unor relații analitice specifice acestui tip de reprezentare [1, 2].

Metoda de determinare a numărului de trepte se face ca în figura 2 și se bazează pe stabilirea succesivă a punctelor corespunzătoare soluțiilor de rafinat și de extract R_2, E_n, R_3 etc., cu ajutorul dreptelor de operare duse din punctul respectiv și al conodelor.

Punctul de operare se schimbă atunci cînd o conodă implicată în construcția grafică intersectează dreapta $\overline{QW}$.

Numărul conodelor rezultate din determinarea grafică reprezintă numărul de trepte teoretice necesar.

3. *Determinarea cu ajutorul diagramei de distribuție (repartiție)*

Metoda de determinare a numărului de trepte teoretice de extracție prezentată în figura 3 conține următoarele etape:

— trasarea curbei de distribuție în sistemul de coordonate rectangular;

— trasarea curbelor de operare pentru zonele de extracție, respectiv stripare, care corelează fluxurile în neechilibru pentru zonele respective. Trasarea lor se face cu ajutorul punctelor de operare W și Q folosind curba de echilibru și reprezentarea extracției,

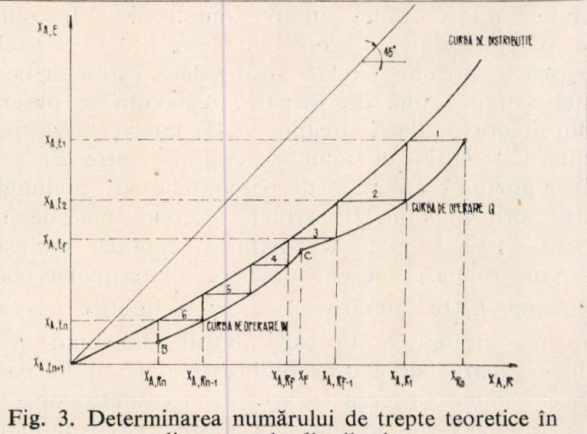


Fig. 3. Determinarea numărului de trepte teoretice în diagrama de distribuție.

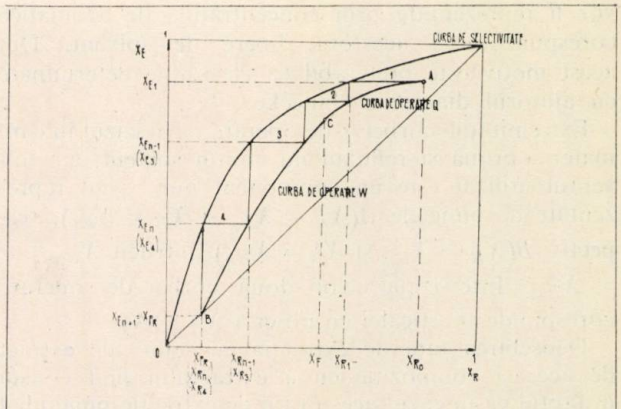


Fig. 4. Determinarea numărului de trepte teoretice în diagrama de selectivitate.

fie în diagrama triunghiulară, fie în diagrama Janecke [1, 2, 3]*. Extremitățile curbelor de operare sînt reprezentate — în cazul în care materia primă și refluxul nu conțin solvent, iar solventul utilizat este un component pur — de punctele $A(X_{A,R} = X_{R_0}$ și $X_{A,E} = X_{A,E_1})$ pentru curba de operare din zona de stripare, respectiv $B(X_{A,R} = X_{A,R_n}$ și $X_{A,E} = X_{A,E_{n+1}})$ pentru curba de operare din zona de extracție. Ambele curbe de operare se intersectează în punctul C, corespunzător verticalei ridicate de $X_{A,R} = x_F$;

— pornind din punctul A de pe linia de operare pentru zona de stripare, se duc succesiv segmente de drepte orizontale și verticale (analog metodei folosite în rectificare și absorbție), între curba de distribuție și cea de operare, pînă se depășește verticala cu abscisa $X_{A,R} = X_{A,R_n}$;

— numărul de trepte teoretice necesar este egal cu numărul orizontalelor din această construcție grafică, treapta de alimentare fiind cea corespunzătoare punctului de intersecție a celor două curbe de operare.

În cazul utilizării unor rații minime de solvent și reflux, curbele de operare vor atinge curba de repartiție. În acest caz, va fi necesar un număr infinit de trepte teoretice pentru realizarea separării.

4. *Determinarea cu ajutorul diagramei de selectivitate*

Determinarea numărului de trepte teoretice de extracție reprezentată în figura 4 se face în mod analog ca în cazul folosirii diagramei de distribuție.

Curbele de operație se trasează tot cu ajutorul punctelor de operare W și Q, folosind de asemenea diagrama ternară sau Janecke. Evident, fluxurile în neechilibru corelate de cele două puncte de operare

* Avînd fixate punctele de operare W și Q în diagrama ternară sau Janecke, din aceste puncte se duc drepte oarecare, astfel încît să intersecteze curba de echilibru. Punctele de intersecție a acestor drepte cu curba de echilibru reprezintă fluxurile în neechilibru de tipul R_n și E_{n+1}, R_{n-1} și E_n etc. Determinînd concentrația de aromatice din aceste soluții în neechilibru și reprezentînd perechile de valori (X_A, R_i și X_A, E_{i+1} etc.) în sistemul de coordonate rectangulare, se obțin curbele de operare. Este preferabil ca reprezentarea curbelor de operare să se efectueze în diagrama triunghiulară.

vor fi reprezentate prin concentraţiile de aromatice corespunzătoare acestora, libere de solvent. Din acest motiv este preferabil ca ele să fie determinate cu ajutorul diagramei Janecke.

Extremităţile curbelor de operare — în cazul în care materia primă şi refluxul nu conţin solvent, iar solventul utilizat este un component pur — sînt reprezentate de punctele $A(X_R = X_{R_0}$ şi $X_E = X_{E_1})$, respectiv $B(X_R = X_{P_R}$ şi $X_E = X_{P_R})$, întrucît $X_{E_{n+1}} = X_{P_R}$. Intersecţia celor două curbe de operare corespunde. verticalei cu abscisa $X_R = X_F$.

Deosebirea faţă de extracţia cu reflux de extract de aceeaşi compoziţie cu a extractului finit constă în faptul că în cazul acestui tip de extracţie punctul A este plasat pe diagonală, întrucît $X_{R_0} = X_{P_E} = X_{E_1}$.

II. Cazul în care $x_{R_0} < x_F$

Întrucît în astfel de cazuri există mai multe posibilităţi de introducere a refluxului şi a materiei prime [3], se va considera numai situaţia în care refluxul se introduce la baza extractorului, separat sau împreună cu materia primă, nu şi în cazul în care acesta este introdus în treapta de compoziţie corespunzătoare.

În principiu, determinarea numărului de trepte teoretice de extracţie nu se deosebeşte de cazul în care $X_{R_0} > X_F$. Diferenţa constă în faptul că determinarea numărului de trepte, în situaţia în care refluxul este introdus separat de materia primă (în altă treaptă decît cea de alimentare), trebuie începută de la extremitatea extractorului, de unde se obţine soluţia finală de rafinat (R_n).

Avînd în vedere că, în astfel de cazuri, concentraţia de aromatice din extract (X_{E_1}) nu poate depăşi valoarea corespunzătoare obţinută în extracţia în contracurent $(X_{E_1})_{cc}$ a materiei prime considerate [4], condiţia de existenţă a zonei de stripare în extractor nu poate fi îndeplinită. Aceasta, deoarece nici o conodă implicată în construcţia grafică a numărului de trepte de extracţie (inclusiv prima conodă $\overline{E_1R_1}$) nu poate intersecta dreapta $\overline{FQW}$. Cu alte cuvinte, nici un extractor care lucrează cu reflux de extract cu o concentraţie în aromatice mai mică decît cea corespunzătoare materiei prime (x_F) nu ar putea fi operat cu zonă de stripare, fapt infirmat de realitate [5].

Pentru ca în acest caz lucrul cu punctul de operare W să devină posibil, adică să existe zonă de stripare, trebuie ca în construcţia grafică să fie implicată una

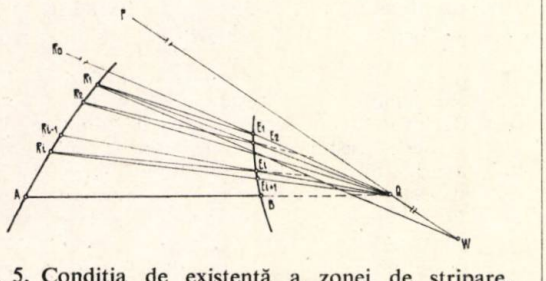


Fig. 5. Condiţia de existenţă a zonei de stripare.

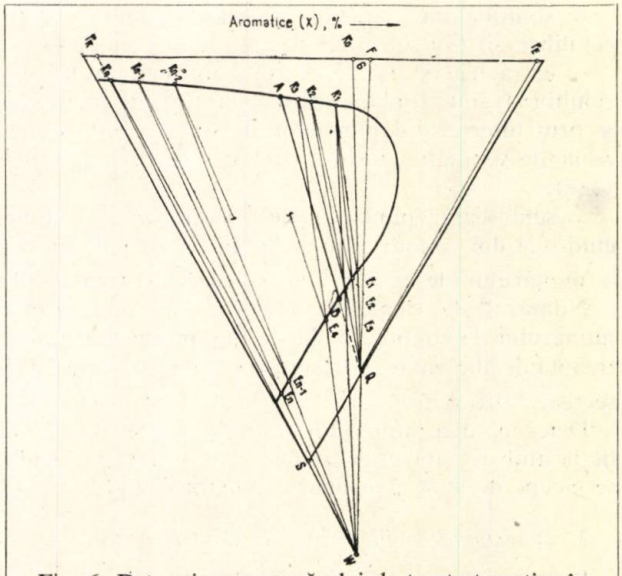


Fig. 6. Determinarea numărului de trepte teoretice în diagrama triunghiulară:
AB — conoda în echilibru cu punctul de operare Q

sau mai multe linii de operare de tipul de $\overline{R_iQ}$. Această condiţie este îndeplinită numai dacă în cadrul construcţiei grafice există conode a căror prelungire intersectează dreapta $\overline{E_1Q}$, aşa cum se observă din figura 5 (de altfel, condiţii similare sînt valabile şi pentru extracţia cu reflux de extract de aceeaşi compoziţie cu a extractului finit, respectiv de compoziţie diferită de a extractului finit, de tipul $x_{R_0} > x_F$).

Dacă pe baza acestor considerente construcţia s-ar începe de la soluţia finală de extract (E_1), numărul de trepte de extracţie din zona de stripare ar tinde spre infinit, pe măsură ce construcţia se apropie de conoda care trece prin punctul de operare Q (conoda AB în fig. 5). Înseamnă că în toate cazurile în care extractorul este operat cu zonă de stripare, aceasta trebuie prevăzută cu un număr infinit de trepte, ceea ce iarăşi contravine realităţii. În consecinţă, determinarea numărului de trepte de extracţie trebuie începută de la soluţia finală de rafinat.

În cazul în care refluxul şi materia primă se introduc în aceeaşi treaptă, determinarea numărului de trepte teoretice de extracţie poate fi începută de la ambele capete ale extractorului, întrucît situaţia corespunde unei extracţii în contracurent cu o alimentare de compoziţie corespunzătoare amestecului de reflux şi materie primă. În consecinţă este util să se stabilească în prealabil, relativ uşor, dacă extracţia necesită sau nu zonă de stripare. Aşa cum se observă din figura 5, dacă dreapta R_1W intersectează porţiunea de curbă de echilibru cuprinsă între E_1 şi B (compoziţia extractului de pe conoda care prelungită trece prin punctul Q), extracţia necesită zonă de stripare, întrucît există cel puţin o conodă implicată în construcţia grafică, a cărei prelungire intersectează dreapta $\overline{E_1Q}$; numărul de trepte teoretice necesar va fi supraunitar. În caz contrar sau cînd $\overline{R_1W}$ intersectează curba de echilibru în punctul B, există incertitudinea în ceea ce priveşte necesitatea operării cu zonă de extracţie; chiar dacă este necesar, numărul de trepte teoretice din această zonă va fi subunitar.

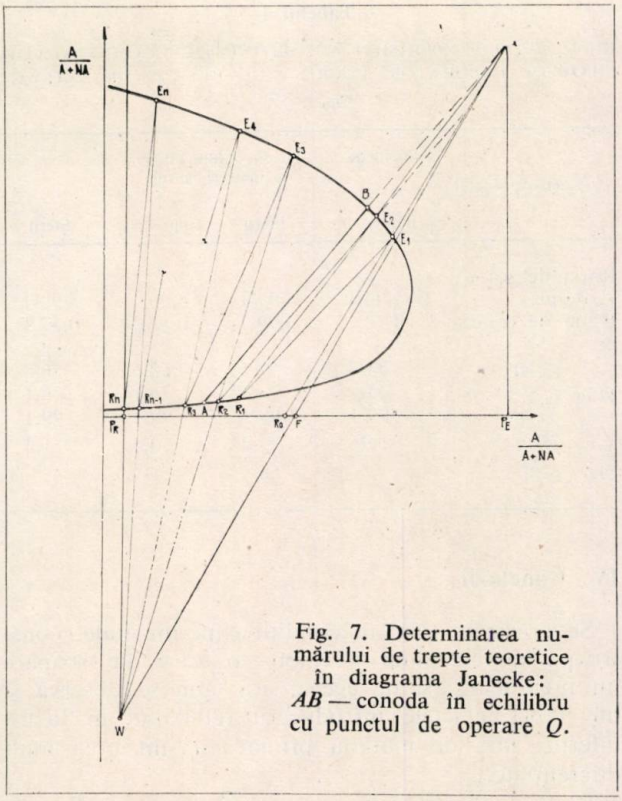


Fig. 7. Determinarea numărului de trepte teoretice în diagrama Janecke: AB — conoda în echilibru cu punctul de operare Q.

1. *Determinarea cu ajutorul diagramei triunghiulare*

După reprezentarea acestui tip de extracţie în diagramă conform coliniarităţilor aferente, se verifică necesitatea efectuării operaţiei cu sau fără zonă de stripare, conform celor prezentate anterior.

Dacă nu este necesară, determinarea numărului de trepte de extracţie se face ca în cazul extracţiei în contracurent fără reflux, ţinînd cont că alimentarea are compoziţia corespunzătoare amestecului de reflux cu materia primă (x_G în fig. 6).

Dacă extracţia necesită şi zonă de stripare, determinarea numărului de trepte de extracţie se face ca în figura 6, şi anume:

— se începe, în mod obligatoriu, de la soluţia finală, de rafinat (R_n), şi se operează cu punctul de operare W, pînă cînd se implică în construcţia grafică o conodă (R_iE_i) a cărei prelungire să intersecteze dreapta $\overline{E_iQ}$;

— în continuare se lucrează cu punctul de operare Q pînă cînd se atinge extractul final (E_1);

— alimentarea cu materie primă corespunde schimbării punctelor de operare.

2. *Determinarea cu ajutorul diagramei Janecke*

Pe baza aceloraşi considerente, determinarea numărului de trepte teoretice se face în acelaşi mod ca şi în cazul reprezentării în diagrama triunghiulară, aşa cum se observă din figura 7.

3. *Determinarea cu ajutorul diagramei de distribuţie*

După trasarea curbei de distribuţie a sistemului, se determină curbele de operare, ţinînd cont dacă extracţia necesită zonă de stripare. În caz contrar, este necesară numai curba de operare din zona de extracţie, iar determinarea numărului de trepte teoretice de extracţie se face ca şi în cazul extracţiei în contracurent fără reflux, alimentarea fiind rezultată din amestecul de reflux şi materie primă.

În cazul în care este necesară şi o zonă de stripare, trebuie determinate curbele de operare pentru ambele zone. Trasarea lor este analogă cazului în care $X_{R_0} > X_F$.

Extremităţile curbelor de operare, pentru situaţia în care materia primă şi refluxul nu conţin solvent, iar solventul utilizat este un component pur, sînt reprezentate în figura 8.

— pentru curba de operare din zona de extracţie, de punctul $A(X_{A,R} = X_{A,R_n}$ şi $X_{A,E} = X_{A,E_{n+1}})$;

— pentru curba de operare din zona de stripare, de punctul B, ale cărui coordonate sînt concentraţiile de aromatice ale soluţiilor de extract, respectiv de rafinat corespunzătoare conodei, a cărei prelungire trece prin punctul Q (rezultînd că în punctul B curba de operare atinge curba de distribuţie);

— de intersecţia ambelor curbe de operare, care corespunde verticalei cu abscisa $X_{A,R} = X_F$ (punctul C).

Determinarea numărului de trepte de extracţie reprezentată în figura 8 se efectuează pornind din punctul D, pentru aceleaşi considerente menţionate anterior. Se lucrează cu curba de operare din zona de extracţie pînă cînd o verticală implicată în construcţia grafică intersectează curba de operare din zona de stripare, care se foloseşte în continuare, pînă se depăşeşte verticala cu abscisa $X_{A,R} = X_{R_0}$. Alimentarea se face între treptele unde se schimbă curba de operare.

Cînd extracţia are loc cu introducerea materiei prime şi a refluxului în aceeaşi treaptă, punctul de coordonate ($X_{A,R} = X_G$ şi $X_{A,E} = X_{A,E_1}$) este plasat pe curba de operare din zona de extracţie. În cazul în care introducerea celor două fluxuri se face pe trepte diferite, adică operaţia necesită zonă de stripare, punctul de coordonate ($X_{A,R} = X_{R_0}$ şi $X_{A_1,E} = X_{E,A}$) se găseşte pe curba de operare din zona de stripare.

4. *Determinarea cu ajutorul diagramei de selectivitate*

Numărul de trepte teoretice de extracţie se determină similar cu cazul în care se foloseşte diagrama de distribuţie, ţinînd cont dacă extracţia necesită sau nu zonă de stripare.

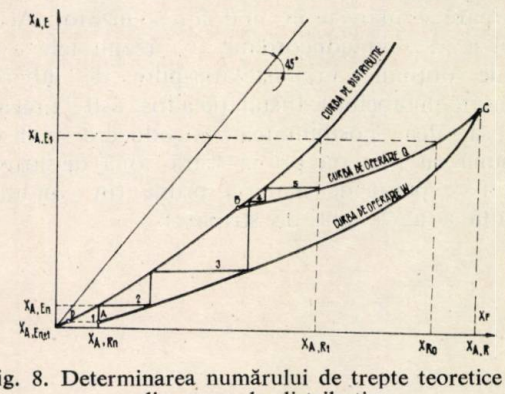


Fig. 8. Determinarea numărului de trepte teoretice în diagrama de distribuţie.

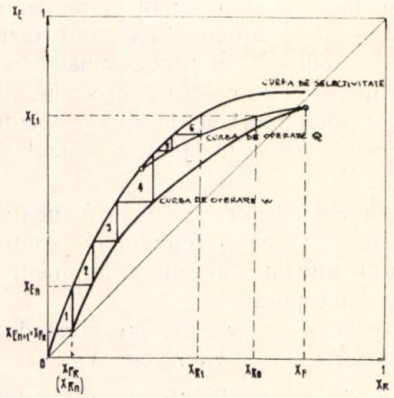


Fig. 9. Determinarea numărului de trepte teoretice în diagrama de selectivitate.

În figura 9 este arătat modul de trasare a numărului de trepte teoretice de extracţie pentru cazul în care extracţia necesită şi zonă de stripare.

III. Interpretarea rezultatelor

Prin compararea rezultatelor determinate în calcul cu cele practice obţinute într-o instalaţie-pilot de laborator, se poate aprecia că precizia metodelor de calcul elaborate este satisfăcătoare. Aproximaţiile care se introduc se datoresc faptului că refluxul se reprezintă numai prin punctul corespunzător compoziţiei sale chimice (% total de aromatice). Se neglijează astfel faptul că acest tip de reflux conţine în realitate proporţii foarte mari de hidrocarburi uşoare (atît aromatice, cît şi nearomatice), mai solubile în solvent, şi deci punctul care reflectă comportarea reală a refluxului ar trebui să corespundă unei concentraţii totale mai mari în hidrocarburi aromatice.

Pentru determinarea numărului de trepte necesare, folosirea reprezentării în diagramele de distribuţie şi selectivitate este mai indicată atît pentru cazul în care numărul de trepte necesar este mare, cît şi atunci cînd refluxul are o concentraţie în aromatice mai mică decît în materia primă. Evident, în astfel de cazuri este necesar să se dispună şi de curbe de echilibru reprezentate în diagrama triunghiulară sau Janecke, pe baza cărora să se poată trasa curbele de operare necesare efectuării calculului.

Se observă că pe măsură ce concentraţia în aromatice a refluxului creşte, numărul de trepte din zona de stripare se măreşte în mod corespunzător. Această concluzie este în concordanţă cu rezultatele experimentale obţinute în instalaţia-pilot de laborator, prezentate în tabelul 1. Instalaţia a fost astfel prevăzută încît să dea posibilitatea introducerii refluxului împreună cu materia primă (fără zonă de stripare), respectiv separat de materia primă (în condiţii de existenţă a unei zone de stripare).

Tabelul 1

REZULTATELE EXPERIMENTALE OBŢINUTE ÎNTR-O INSTALAŢIE-PILOT DE LABORATOR, LUCRÎND CU REFLUX DE EXTRACT ($x_{R_0} < x_F$)

Parametrii procesului	Locul de introducere a refluxului în raport cu cel al materiei prime			
	împreună	diferit	împreună	diferit
Raţia de solvent, gr.	5,92/1	5,97/1	5,99/1	5,99/1
Raţia de reflux, gr.	0,78/1	0,79/1	0,57/1	0,57/1
x_{R_0}, % gr.	54,8	57,1	52,5	56,8
x_{E_1}, % gr.	73,6	74,7	76,1	78,1
x_{P_E}, % gr.	99,1	99,1	99,1	99,1
x_{P_R}, % gr.	1,9	3,2	0,4	1,3
x_F, % gr.		58		

IV. Concluzii

Se precizează că, în condiţii experimentale, construcţia extractorului a impus o zonă de stripare nu prea mare, şi de aceea, aşa cum se observă şi din tabel, efectele introducerii refluxului în locuri diferite, faţă de materia primă, nu sînt prea mult diferenţiate.

În lucrarea efectuată se trec în revistă metodele de calcul al numărului de trepte în diferite sisteme de reprezentare pentru cazul extracţiei cu reflux de extract de altă compoziţie decît a extractului finit. Se aduce o contribuţie la elucidarea problemei pentru situaţia specifică în care concentraţia în aromatice a refluxului este mai mică decît cea a materiei prime ($x_{R_0} < x_F$), aspect netratat în literatura de specialitate.

Metodele de calcul elaborate sînt în bună concordanţă cu rezultatele experimentale obţinute într-o instalaţie-pilot de laborator.

Notaţii

F, P_R, P_E, R, E, R_0 — materie primă, produs rafinat, produs extract, soluţie de rafinat, soluţie de extract, reflux (şi cantitativ).

x — concentraţia de aromatice în fluxurile libere de solvent, % gr.

$X_{A,R}, X_{A,E}$ — concentraţiile de aromatice în soluţiile de rafinat, respectiv de extract, % gr.

indicii $1 \ldots i \ldots n$ se referă la treptele respective de extracţie.

Bibliografie

1. TREYBAL, E. R. Liquid Extraction, New-York, Mc Graw-Hill, 1963.
2. SOARE, S., PRECUP, I., TARAN, C. Extracţia lichidă, Ed. tehnică Bucureşti, 1963.
3. PRECUP, I., GRIGORIU, D. Petrol şi gaze, **18**, nr. 6, 1967, p. 334.
4. PRECUP, I., BURICATU, I., GRIGORIU, D. Petrol şi Gaze, **24**, nr. 10, 1973, p. 622.
5. SUCIU, GH., ŢUNESCU, R. Ingineria prelucrării hidrocarburilor, 2, Ed. tehnică, Bucureşti, 1974.

LEONARD BADEA
GHEORGHE IVĂNUȘ
EUGENIU NICULESCU-MIZIL

Eficiența instalațiilor chimice flexibile*

D.C. 66.02:681.142-52

The paper deals with the description of a general model for optimizing a flexible chemical plant.
A flexible plant is considered a plant able to accomplish successively several purposes. The model is based on the interdependence of the variables corresponding to the non-flexible plants and of those corresponding to the flexible plant when the distribution in time of the purposes is known.

În mod curent o instalație chimică se dimensionează pe baza unor date medii constante privind calitatea și cantitatea materiilor prime și a produselor finite și performanțele tehnice și economice ale utilajelor pentru întreaga perioadă de funcționare a instalației respective.

Datorită acestui fapt atunci cînd după punerea în funcțiune a instalației apar variații ale datelor luate inițial în considerare rezultă necesitatea modificării și completării instalației pentru ca aceasta să corespundă noilor condiții.

Pentru evitarea acestor situații se impune ca la proiectarea unei instalații să se ia în considerare variația în timp a condițiilor de lucru ale acesteia pentru o perioadă cît mai îndelungată.

Schimbările condițiilor de lucru ale instalațiilor pot fi determinate de un mare număr de cauze dintre care cele mai cunoscute sînt:

— reducerea cererii pe piață a unor produse finite datorită apariției altor produse similare cu proprietăți superioare la prețuri competitive;

— creșterea cererii unor produse finite ca urmare a descoperirii unor utilizări noi a acestora;

— schimbarea calității materiilor prime datorită modificărilor proceselor tehnologice pentru obținerea acestora sau distribuirea materiilor prime inițiale la alte procese mai eficiente;

— modificarea prețurilor materiilor prime, produselor finite sau utilităților corespunzător conjuncturii pieții interne și externe;

— îmbunătățirea performanțelor utilajelor instalației ca urmare a progresului tehnic în inginerie chimică și tehnologie;

— apariția unor restricții în legătură cu depoluarea mediului ambiant care impun modificări importante ale procesului tehnologic.

În cadrul acestei lucrări prin „instalație flexibilă" se înțelege instalația care permite realizarea consecutivă a mai multor variante de lucru (scopuri) caracterizate prin produsele finite, materiile prime, condițiile de lucru sau procesele tehnologice respective.

Concepțiile de proiectare a instalațiilor flexibile sînt diferite depinzînd de condițiile de funcționare a acestora, cum sînt, de exemplu:

— în condiții de incertitudine a condițiilor de lucru [1, 2];

— în condiții de risc a condițiilor de lucru [3, 4];

— în condiții de creștere a cantității unor produse [5—7];

— în condiții de realizare consecutivă a mai multor scopuri [8—10].

Există și posibilitatea, de altfel aplicată frecvent în practică, de a completa sau modifica în timp instalația concepută inițial ca o instalație neflexibilă. Probabilitatea ca o asemenea instalație să funcționeze optim este redusă indiferent dacă aceasta poate fi modificată sau completată ulterior sau rămîne nemodificată. Aceasta se explică în primul caz prin faptul că durata medie a utilajului chimic este 15 ani ceea ce impune ca modificările sau completările instalației să se facă mai mult prin adăugare de utilaje și mai puțin prin înlocuirea utilajelor vechi cu altele noi cu performanțe superioare. În cel de-al doilea caz datorită interdependenței dintre utilajele instalației orice limitare a performanțelor unui utilaj influențează nefavorabil capacitatea întregii instalații.

Rezultă că atunci cînd o instalație chimică trebuie să permită realizarea consecutivă a mai multor scopuri și se poate estima evoluția în timp a acestora, este necesar ca instalația să fie proiectată ca o instalație flexibilă.

Eficiența instalației flexibile, determinată pentru întreaga perioadă de funcționare sau pentru o perioadă semnificativă, trebuie să fie superioară eficienței instalației neflexibile care realizează scopurile respective.

De exemplu, dacă o instalație tehnologică a cărei perioadă de funcționare se estimează la 15 ani

* Lucrarea a fost prezentată la cel de-al II-lea Simpozion de inginerie a proceselor chimice, Piatra-Neamț, 12—14 octombrie, 1978.

urmează să fie alimentată cu două materii prime diferite (pe o perioadă de 5, respectiv 10 ani) beneficiul anual pentru cele două perioade (corespunzător instalației dimensionată pentru prima materie primă) fiind 500 mil. lei/an, respectiv 400 mil. lei/an, instalația flexibilă trebuie să asigure un beneficiu mai mare decît $5 \cdot 500 + 10 \cdot 400 = 6\,500$ mil. lei/15 ani. Valoarea exactă a beneficiului maxim urmează a fi determinată cu ajutorul unui model matematic corespunzător.

Considerînd că o instalație flexibilă realizează consecutiv mai multe scopuri care ar trebui realizate într-una sau mai multe instalații neflexibile, se poate scrie următorul model matematic pentru optimizarea acesteia:

$$F(\text{opt}) = \text{maxim sau minim } \left[f\left(x_1''', x_2''', \ldots, x_s'''; x_{v+1}'', x_{v+2}'', \ldots, x_{v+t}''\right)\right] \quad (1)$$

$$x_1''', x_2''', \ldots, x_s''' \in \{x_1, x_2, \ldots, x_v\}$$

$$F_i'(x_1, x_2, \ldots, x_v) \gtreqless 0 \quad (2.1)$$

$$i = 1, 2, \ldots, n$$

$$F_i''\left(x_1', x_2', \ldots, x_u', x_{v+1}'', v_{v+2}'', \ldots, x_{v+t}''\right) \geqslant 0 \quad (2.2)$$

$$i = 1, 2, \ldots, n'$$

$$x_1', x_2', \ldots, x_u' \in \{x_1, x_2, \ldots, x_v\}$$

unde: $F(\text{opt})$ este valoarea optimă a funcției obiectiv;

$x_1, x_2, \ldots, x_v, x_1', x_2', \ldots, x_u', x_1''', x_2''', \ldots, x_s'''$ sînt variabilele modelului care se referă la instalația neflexibilă;

$x_{v+1}'', x_{v+2}'', \ldots, x_{v+t}''$ — variabilele modelului care se referă la instalația flexibilă.

Modelul se bazează pe conceptul că variabilele corespunzătoare instalației neflexibile și cele corespunzătoare instalației flexibile sînt interdependente și trebuie, din această cauză, determinate simultan.

Interdependența variabilelor se explică prin faptul că deși variantele procesului sau procesele respective se desfășoară independent unele de altele unele operații ale acestora se realizează în utilaje flexibile care trebuie să fie corespunzătoare mai multor scopuri.

Criteriul de optimizare poate fi beneficiul maxim sau suma cheltuielilor de fabricație minime realizate în instalația flexibilă pe perioada corespunzătoare tuturor scopurilor.

Ecuațiile (2.1) se referă la instalația neflexibilă.

Ecuațiile (2.2) exprimă dependența dintre variabilele care se referă la instalația neflexibilă și cele care se referă la instalația flexibilă (condițiile impuse variabilelor pentru ca operațiile procesului sau procesele instalației neflexibile să se realizeze consecutiv în instalația flexibilă).

Variabilele modelului care se referă la instalația flexibilă sînt în general capacitățile utilajelor, iar ecuațiile (2.2) în acest caz exprimă condiția ca valoarea capacității volumice pe unitatea de timp a utilajului flexibil să fie mai mare sau cel puțin egală cu cea mai mare valoare a capacității volumice pe unitatea de timp a utilajului neflexibil respectiv [10].

Modelul matematic constituit din funcția obiectiv (1) și restricțiile (2.1) și (2.2) implică cunoașterea evoluției în timp a scopurilor care se realizează consecutiv.

În ceea ce privește modul de realizare în timp a instalației flexibile trebuie avut în vedere pentru fiecare utilaj flexibil variația costului acestuia cu capacitatea sa. Pentru aceasta se are în vedere relația cunoscută:

$$v = v^0(G/G^0)^a$$

unde:

v este costul utilajului;
v^0 — costul utilajului de referință;
G — capacitatea utilajului;
G^0 — capacitatea utilajului de referință;
a — coeficientul de ridicare la scară a costului utilajului cu valoarea cuprinsă între 0,2—1,0.

Rezultă că dacă $a \to 0$ (deci dacă costul utilajului este independent de capacitate) este indicat să se prevadă de la început un utilaj cu capacitatea maximă necesară, iar dacă $a \to 1$ (deci dacă costul utilajului este un multiplu al raportului G/G^0) este indicat să se dezvolte capacitatea instalației prin adăugare de utilaje noi. Între valorile extreme ale coeficientului a ($0 < a < 1$) se analizează pentru fiecare utilaj al instalației soluția optimă prin compararea celor două soluții posibile: adăugare de utilaj sau prevederea utilajului cu capacitate maximă.

Concluzii

1. Atunci cînd condițiile de lucru ale unei instalații tehnologice variază în timp este necesar ca instalația să fie proiectată inițial ca o „instalație flexibilă" capabilă să realizeze consecutiv variantele de lucru (scopurile) respective în condiții optime;

2. Eficiența economică a instalației flexibile trebuie determinată pentru o perioadă egală cu suma perioadelor corespunzătoare realizării tuturor scopurilor respective;

3. Modelul matematic pentru dimensionarea optimă a instalației flexibile trebuie să permită determinarea simultană a variabilelor care se referă la instalația flexibilă și a celor care se referă la instalația neflexibilă ținînd seama de interdependența lor.

4. Soluția de realizare a utilajului flexibil trebuie aleasă pe baza analizei costului utilajului în funcție de capacitatea acestuia.

Bibliografie

1. SALETAN, D. I., CASELLI, A. V., Chem. Eng. Progr., **59**, nr. 5, 1963, p. 69.
2. FREEMAN, R. A., GADDY, J. L., Amer. Inst. Chem. Engineers J., **21**, 1975, p. 436.
3. WEISMAN, J., HOLZMAN, A. G., Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., **11**, nr. 3, 1972, p. 386.
4. WEISMAN, J., PULIDO, H., KHANNA, A., Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., **14**, nr. 1, 1975, p. 51.
5. COLEMAN, J. R., Jr., Ind. Eng. Chem., **56**, 1964, p. 28.
6. GENEROSO, E., Jr., HITCHOCK, L. B., Ind. Eng. Chem., **60**, 1968, p. 15.
7. ROSE, L. M., MYHRE, J., WALTER, O. H. D., Chemtech., August 1974, p. 494.
8. SPARROW, R. E., FORDER, G. J., RIPPIN, D. W. T., Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop., **14**, nr. 3, 1975, p. 197.
9. BADEA, L., Rev. Chim., **28**, 1977, p. 235.
10. BADEA, L., Rev. Chim., **29**, 1978, p. 427.

* * *

IOAN ANTONESCU
MATEI MACOVEANU
VIORICA NICU

Studiul procesului de transformare a unor compuși organici pe un reactor cu acțiune combinată

D.C.66.023.23:614.72

A method for destroying some of the toxic organic compounds polluting the atmosphere is presented. The method is based on the use of an original reactor with combined catalyze-electric discharge action. The influence of any factors such as contact time, organic compounds concentration and discharge power, on the polluant conversion to a simple non-toxic substance is studied, using regression and correlation analyses. The best operating conditions of the reactor under different possible situations are presented.

S-a studiat o nouă metodă de îndepărtare a unor noxe emise în industria chimică, pentru situațiile în care nu se pune problema recuperării în vederea valorificării compușilor respectivi.

Metoda propusă constă într-o oxidare distructivă, condusă într-un reactor cu acțiune combinată, iar drept noxă tipică poluantă a atmosferei s-a considerat toluenul.

1. Partea experimentală

Pentru transformarea toluenului în compuși fără toxicitate s-a conceput instalația prezentată în figura 1, în care partea principală o constituie reactorul *1*, la care acțiunea cîmpului electric se suprapune peste acțiunea unui catalizator specific. Folosirea unui asemenea reactor are avantajul de a mări gradul de conversie a toluenului și timpul de funcționare a catalizatorului [1]. Reactorul este confecționat din sticlă rezistentă la temperatură și prevăzut cu 2 electrozi, între care are loc descărcarea. Electrozii sînt astfel plasați încît să permită realizarea descărcării prin stratul de catalizator [1].

Instalația este prevăzută cu dispozitive pentru reglarea și măsurarea debitului de aer *2*, a concentrației fluxului de gaze în toluen *4*, precum și pentru analiza gazelor rezultate *5*. Introducerea toluenului în reactor s-a făcut cu ajutorul unui sistem de alimentare prin antrenare cu aer *3*. Reglînd temperatura toluenului din barbotor, s-au obținut concentrațiile necesare ale acestuia în fluxul de gaze introdus în reactor. Pentru realizarea descărcării electrice s-a utilizat o sursă de curent continuu, reglabilă între 1 și 15 kV, la 20 mA curent maxim *6*. Produsele de reacție au fost analizate cu ajutorul unui cromatograf Willy-Giede tip GGMF cu detector catarometric, precum și prin analize chimice. Drept catalizatori s-au folosit Hopcalit I preparat după [2], platină și oxid de cobalt depuse pe oxid de aluminiu. În timpul experimentărilor s-a urmărit conversia toluenului, variindu-se următorii parametri: debitul amestecului gazos aer-toluen, temperatura în reactor și puterea descărcării. Instalația a funcționat în regim continuu.

2. Prezentarea și interpretarea rezultatelor

Pentru început s-a studiat conversia toluenului în absența descărcării electrice, la diferite temperaturi și în prezența catalizatorilor menționați (fig. 2). Toate celelalte condiții au fost păstrate constant. Rezultatele cele mai bune au fost obținute la experimentările în care catalizatorul folosit a fost oxidul de cobalt

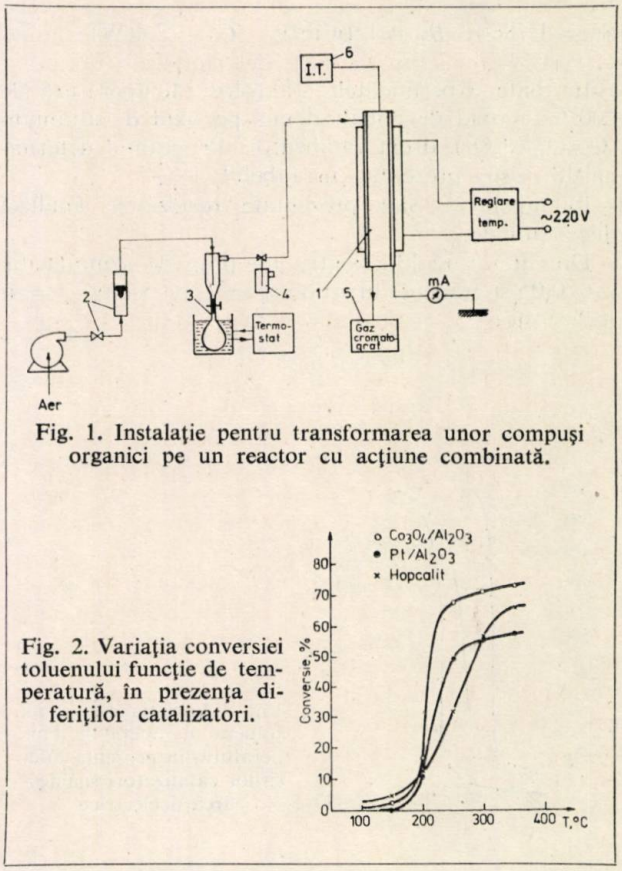


Fig. 1. Instalație pentru transformarea unor compuși organici pe un reactor cu acțiune combinată.

Fig. 2. Variația conversiei toluenului funcție de temperatură, în prezența diferiților catalizatori.

Tabelul 1

SCHEMA EXPERIENȚEI FACTORIALE 2^3 (CU O SINGURĂ OBSERVAȚIE)

C_1				C_2			
B_1		B_2		B_1		B_2	
A_1	A_2	A_1	A_2	A_1	A_2	A_1	A_2
51,3	88,3	42,8	82,2	68,2	97,9	58,1	92,0

Valorile numerice reprezintă conversia toluenului (%).

depus pe oxid de aluminiu. În prezența acestui catalizator și la temperaturi de circa 400°C, pot fi realizate conversii în jur de 75%. Dacă se produce și o descărcare electrică constantă pentru toate cele trei tipuri de catalizatori, se reușește ca la temperaturi mai coborîte, și anume între 200 și 300°C, să se realizeze conversii foarte apropiate de 100%, indiferent de tipul de catalizator (fig. 3). S-a stabilit în acest fel influența pozitivă a descărcării asupra reacției de transformare a toluenului. Avînd în vedere concluziile desprinse în urma experimentărilor preliminare prezentate s-a urmărit în continuare efectul a trei factori asupra conversiei toluenului la oxidarea condusă în reactorul cu acțiune combinată, cataliză-descărcare:

Factorul A — timpul de contact, s;

Factorul B — concentrația toluenului în fluxul gazos, g/m³;

Factorul C — puterea descărcării, W.

Fiecare factor a avut două niveluri, și anume:

$A_1 = 1{,}19$(s); $B_1 = 10$(g/m³); $C_1 = 0$ (W)

$A_2 = 1{,}78$(s); $B_2 = 15$(g/m³); $C_2 = 2{,}4$(W)

În toate experimentele s-a folosit temperatura de 200°C și oxid de cobalt depus pe oxid de aluminiu (Co_3O_4/Al_2O_3), drept catalizator. Programul determinărilor este prezentat în tabelul 1.

În tabelul 2 sînt prezentate rezultatele analizei dispersionale.

Din literatură [3], pentru un prag de semnificație $\alpha = 0{,}05$ și grade de libertate $\nu_1 = 1$, respectiv $\nu_2 = 4$, se găsește:

$$F_{0{,}05\,(1;4)} = 7{,}71$$

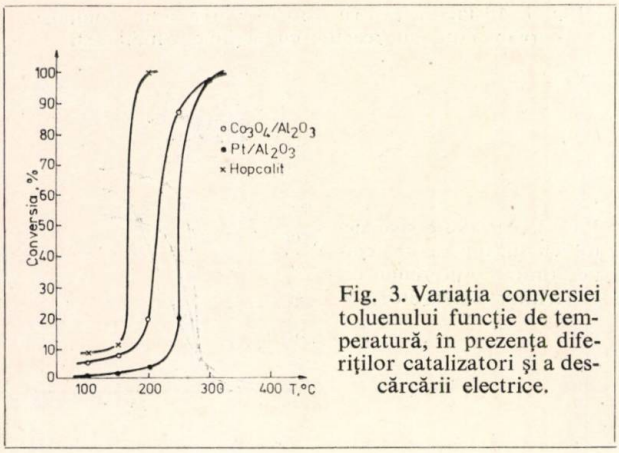


Fig. 3. Variația conversiei toluenului funcție de temperatură, în prezența diferiților catalizatori și a descărcării electrice.

Tabelul 2

ANALIZA DISPERSIONALĂ A DATELOR EXPERIMENTALE [3]

Sursa dispersiei	Suma pătratelor	Grade de libertate	Dispersia, s^2	$F_{calculat} = s^2/s_r^2$
A	2450	1	2450	370
B	117,04	1	117,04	17,7
C	332,82	1	332,82	50,2
AB	5,44	1		
AC	20,48	1		
BC	0,24	1	$s_r^2 = \frac{26{,}57}{4} = 6{,}64$	
Reziduală (s_r)	0,41	1		

Comparînd valorile calculate pentru F (tabelul 2) cu valoarea F găsită în literatură, se trage concluzia că factorii studiați, timpul de contact, concentrația toluenului în amestecul de gaze și puterea descărcării, influențează semnificativ conversia.

Pentru a preciza semnificația efectelor cauzate de variația factorilor studiați, s-a calculat intervalul de încredere în care se încadrează valorile reale ale conversiei:

$$(\bar{x}_1 - \bar{x}_2) \pm t_\alpha \cdot s_r \sqrt{\frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_2}} \qquad (1)$$

unde:

$\bar{x}_1$ este conversia medie observată la nivelul inferior;

$\bar{x}_2$ — conversia medie observată la nivelul superior;

$k_1 = k_2 = 4$ — reprezintă numărul de experiențe efectuate la nivelul inferior, respectiv superior;

$t_\alpha = 2{,}78$ — din tabele cu date statistice [3], pentru un prag de semnificație $\alpha = 0{,}05$ și grade de libertate $\nu_1 = 1$ și $\nu_2 = 4$

Înlocuind în relația (1), se obține:

$$(\bar{x}_1 - \bar{x}_2) \pm 4{,}8 \qquad (2)$$

În cazul creșterii factorului A de la nivelul inferior la cel superior, conversia crește, cu o probabilitate de 95%, cu $35 \pm 4{,}8\%$. În cazul creșterii factorului B de la nivelul inferior la cel superior, conversia va scădea, cu o probabilitate de 95%, cu $7{,}6 \pm 4{,}8\%$.

Dacă factorul C va creşte de la nivelul inferior la cel superior, conversia va creşte cu $12,9 \pm 4,8\%$.

În continuare, în scopul aplicării analizei de regresie şi corelaţie s-a mai efectuat un număr de experienţe, mărindu-se domeniul de variaţie a factorilor studiaţi, pentru a se putea trage concluzii mai semnificative în ceea ce priveşte influenţa descărcării asupra conversiei. Datele sînt prezentate în tabelul 3.

Tabelul 3

OXIDAREA TOLUENULUI ÎNTR-UN REACTOR CU ACŢIUNE COMBINATĂ CATALIZĂ–DESCĂRCARE

Nr. crt.	Timp de contact, s	Concentraţia toluenului în amestec gazos, g/m	Puterea descărcării, W	Conversia, %
1	1,19	10	2,10	88,3
2	1,19	10	2,24	85,7
3	1,19	10	0	51,3
4	1,25	7	2,95	98,5
5	1,25	7	0	54,4
6	1,27	2	2,87	100,0
7	1,27	15	0	62,8
8	1,78	15	3	91,8
9	1,78	15	2,1	92,0
10	1,78	15	0	58,1
11	1,77	10	2,9	96,2
12	1,77	10	2,1	97,9
13	1,77	10	0	62,2

Pentru a descrie dependenţa conversiei de factorii studiaţi, s-a încercat o ecuaţie de regresie multiplă, de forma:

$$Y_0 = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 \quad (3)$$

unde:

Y_0 este variabila dependentă (conversia, %), calculată;
x_i — variabilele independente;
x_1 — timpul de contact;
x_2 — concentraţia toluenului;
x_3 — puterea descărcării.

Coeficienţii de regresie b_i au fost calculaţi folosindu-se metoda celor mai mici pătrate. S-a găsit următoarea ecuaţie de regresie:

$$Y_0 = 27,75 + 28,22x_1 + 0,59x_2 + 13,8x_3 - 1,05x_1x_2 - \\ -0,14x_1x_3 - 0,03x_2x_3 \quad (4)$$

Pentru verificarea posibilităţilor de utilizare a ecuaţiei stabilite pentru aproximarea conversiei, pe domeniul studiat, s-a calculat dispersia reziduală în jurul suprafeţei de regresie, cu relaţia [3]:

$$s^2_{y \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3} = \frac{\sum_{i=1}^{n} (y - Y_0)^2}{n - (k + 1)} \quad (5)$$

unde:

n este numărul experienţelor;
k — numărul variabilelor independente.

S-a găsit $s^2_{y \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3} = 60,22$

Dispersia datelor observate în jurul suprafeţei de regresie, exprimată prin ecuaţia de regresie multiplă (4), s-a calculat cu relaţia [3]:

$$Y_0 \pm 1,96 \sqrt{s_{y \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3}} \quad (6)$$

1,96 — pentru cazul unui test bilateral şi un prag de semnificaţie $\alpha = 0,05$

S-a găsit $Y_0 \pm 9,9\%$, adică în 95% din cazuri diferenţele între valorile y observate experimental şi valorile Y_0 calculate cu ecuaţia (4) se vor încadra în limitele $\pm 9,9\%$.

Pentru a se determina ponderea cu care participă variabilele independente la modificarea conversiei, s-au calculat coeficienţii de corelaţie parţială [4, 5] şi coeficientul de corelaţie multiplă [4, 5]:Calculul coeficienţilor de corelaţie primară, r_{0i}, [4,5], s-a efectuat cu relaţia:

$$r_{0i} = \frac{N\Sigma yx_i - \Sigma y \cdot \Sigma x_i}{N(N-1) \cdot s_y \cdot s_i} \quad (7)$$

în care, dispresiile s_y şi s_i sînt egale cu:

$$s_y = \sqrt{\frac{\Sigma y^2}{N-1} - \frac{(\Sigma y^2)}{N(N-1)}} \quad (8)$$

$$s_i = \sqrt{\frac{\Sigma x_i^2}{N-1} - \frac{(\Sigma x_i)^2}{N(N-1)}} \quad (9)$$

Valorile coeficienţilor de corelaţie parţială sînt date în tabelul 4.

Tabelul 4

COEFICIENŢII DE REGRESIE ŞI DE CORELAŢIE

Nr. crt.	x_i	r_{oi}	t_{0i}	b_i	β_i	ri
1	x_1	0,1958	0,6625	28,22	0,42	0,0822
2	x_2	0,0118	0,0393	0,59	0,13	0,0015
3	x_3	0,9498	10,0950	13,80	0,96	0,9118

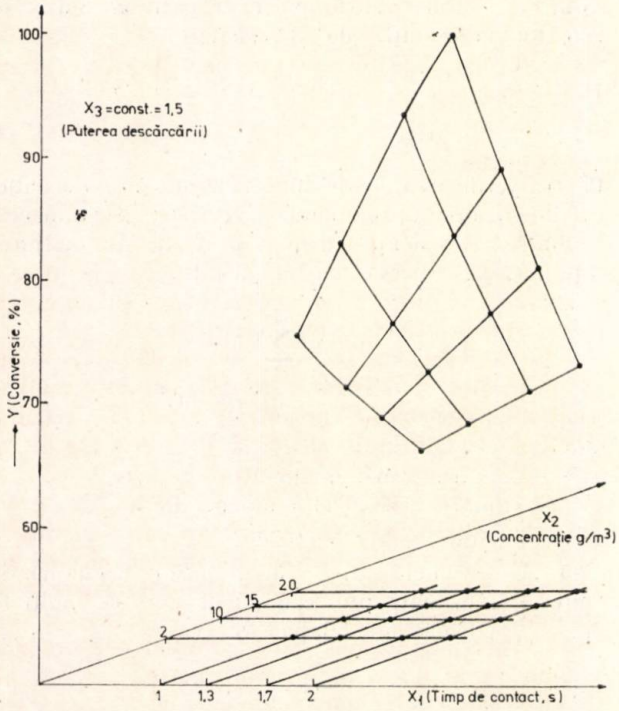


Fig. 4. Variația conversiei toluenului funcție de timpul de contact și concentrație, la putere constantă.

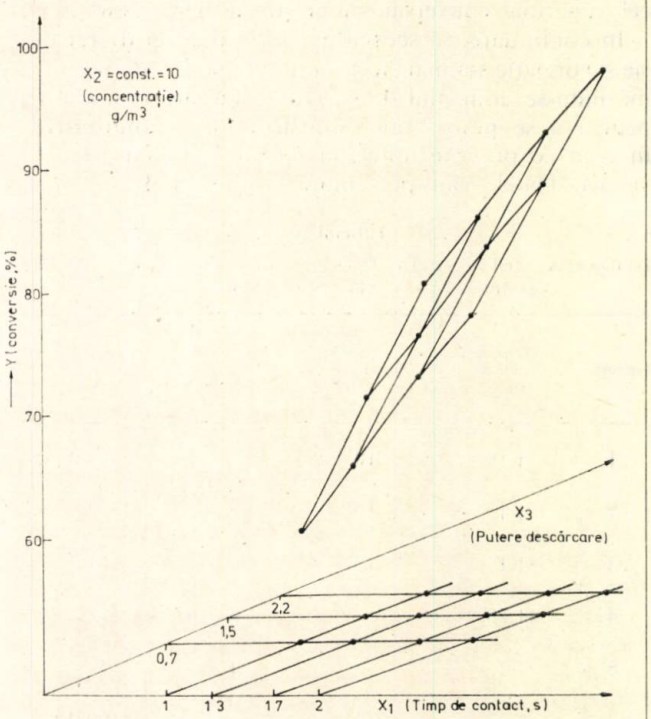


Fig. 5. Variația conversiei toluenului funcție de timpul de contact și putere, la concentrație constantă.

Testul statistic de nul pentru coeficienții de corelație primară a fost de forma:

$$t_{0i} = \frac{r_{0i}\sqrt{N-2}}{\sqrt{1-r_{0i}^2}} \qquad (10)$$

Valorile calculate sînt prezentate în tabelul 4.

Din tabelele cu date statistice [3], pentru $\nu = 11$ grade de libertate și prag de semnificație $\alpha = 0{,}05$, se găsește $t_{0,05}(11) = 2{,}201$. După cum se observă din tabelul 4, singura valoare t_{0i} mai mare decît $t_{0,05}(11)$ este referitoare la factorul x_3. Deci, în acest caz, ipoteza de zero se respinge și se conchide că există o corelație statistic semnificativă numai între conversie (y) și puterea descărcării (x_3).

Coeficienții de corelație parțială r_i s-au calcula cu relația:

$$r_i = \beta_i \cdot r_{0i} \qquad (11$$

în care

β_i reprezintă coeficienți de corelație standard;

$$\beta_i = \frac{b_i \cdot s_i}{s_y} \qquad (12)$$

b_i reprezentînd coeficientul variabilei x_i în ecuația de regresie (4). Valorile coeficienților de regresie r_i sînt date în tabelul 4.

Din valorile coeficienților de corelație parțială r_i reiese influența hotărîtoare a puterii descărcării.

Dacă se calculează coeficientul de corelație multiplă:

$$R^2 = \sum_i r_i \qquad (13)$$

se găsește valoarea $R^2 = 99{,}55\%$, ceea ce dovedește că influența variabilelor independente studiate, considerate împreună, este determinantă în condițiile folosite experimental, efectul altor factori fiind neglijabil.

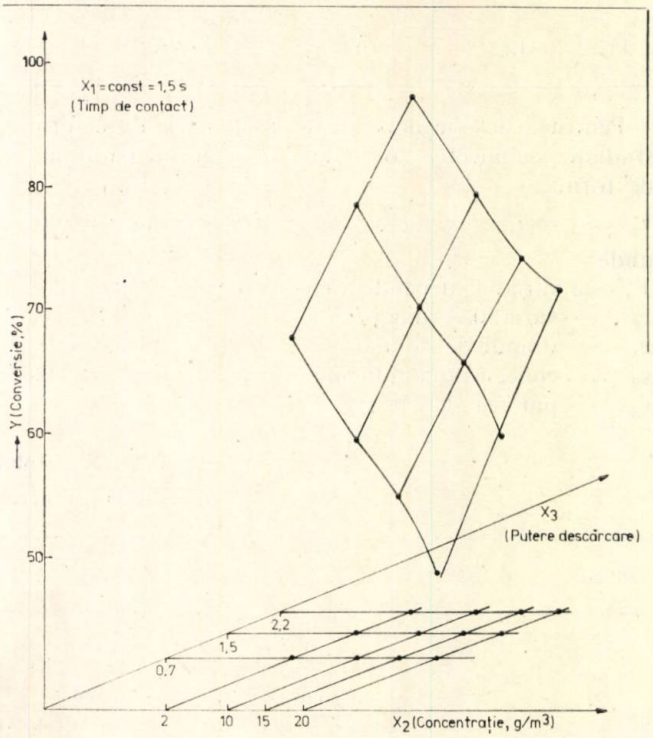


Fig. 6. Variația conversiei toluenului funcție de concentrație și putere, la timp de contact constant.

Pentru a se stabili gradul de legătură între perechi de variabile independente, s-au calculat coeficienții de corelație internă, cu relația:

$$r_{i,j} = \frac{N\Sigma x_i x_j - \Sigma x_i \Sigma x_j}{N(N-1) \cdot s_i \cdot s_j} \qquad (14)$$

S-au găsit următoarele valori:

$$r_{12} = 0{,}6448$$

$$r_{13} = 0{,}0906$$

$$r_{23} = 0{,}0680$$

Se observă că doar între variabilele x_1 (timpul de contact) și x_2 (toluen în amestecul de gaze) există corelație.

Pe baza analizei de corelație făcută, se poate trage concluzia că, pentru domeniul pe care s-au condus experiențele, descărcarea electrică este factorul care influențează hotărîtor valoarea conversiei, mai exact în proporție de 91%.

Pentru a prezenta mai sugestiv cum variază conversia la variația factorilor studiați, în figurile 4, 5 și 6 s-a reprezentat conversia în funcție de valorile diferite a doi factori, al treilea fiind menținut constant.

Din figura 4 se vede că, pentru domeniul studiat, la o putere constantă, valoarea cea mai mare a conversiei se obține cînd concentrația este minimă, iar timpul de contact maxim.

Dacă concentrația este constantă, cele mai bune valori sînt obținute cînd atît puterea, cît și timpul de contact sînt maxime pe domeniul studiat (fig. 5).

Pentru timpi de contact constanți (fig. 6), cele mai bune rezultate sînt date de valori mari ale puterii și la concentrații mici.

În condițiile de lucru folosite, utilizînd ecuația (4), valabilă pentru domeniul valorilor x_i care au fost încercate experimental, se găsește, pe baza concluziilor desprinse din analiza de regresie și corelație efectuată mai sus, că cea mai mare valoare a conversiei (97%) este obținută cînd $x_1 = 1{,}78$, $x_2 = 10$, $x_3 = 2{,}4$, fapt confirmat și experimental.

Dată fiind valoarea randamentului de aproape 100% s-a considerat că nu mai este necesar să se continue experiențele.

3. Concluzii

1. În absența descărcării electrice, cele mai bune rezultate au fost obținute în cazul folosirii drept catalizator a oxidului de cobalt depus pe oxid de aluminiu. Pentru a se realiza conversii acceptabile sînt necesare, însă, temperaturi ridicate.

2. Metoda care folosește un reactor cu acțiune combinată cataliză-descărcare electrică este mult mai eficientă, permițînd distrucția totală a toluenului chiar la concentrații de pînă la 2 000 mg/m³ aer. Reacția decurge la temperaturi de circa 200°C.

3. Factorii studiați, și anume timpul de contact, concentrația și puterea descărcării, sînt cei care determină valoarea conversiei toluenului, efectul altor factori fiind neglijabil. Influența hotărîtoare o are puterea descărcării (91%).

4. Pentru domeniul studiat, creșterea timpului de contact și a puterii descărcării, precum și micșorarea concentrației toluenului în amestecul de gaze determină creșterea conversiei toluenului.

5. Pentru aceeași putere a descărcării, dacă crește concentrația toluenului în amestecul de gaze, trebuie să se mărească timpul de contact, astfel încît să se mențină aceeași conversie.

6. Analiza chimică și cromatografică efectuată asupra produselor de reacție arată existența unor componenți fără acțiune nocivă asupra organismului.

Bibliografie

1. ANTONESCU, I. și NICU, V. Brevet R.S.R. nr. 64610, 9.04.1975.
2. BRAUER, G. Handbuch der präparativen anorganischen chemie, Stuttgart, 1954.
3. GLÜCK, A. Metode matematice în industria chimică, Ed. tehnică, București, 1971.
4. BROWNELEE, K., A. Statistical Theory and Methodology in Science and Engineering, New York, 1960.
5. GAIE, W. L. Statistical Methods for Chemical Experimentation, Intersci. Publ., New York, 1952.

IOAN NICOLAE

Elemente de calcul privind influența fiabilității echipamentelor asupra consumului specific de energie electrică în instalațiile de electroliză sodă—clor

D.C. 66.012.32:661.418

By using statistic probability methods one can establish design formulas for the determination of the effect of the fiability of energotechnological systems on production capacity and specific energy consumption.

În cadrul contractelor de livrare a celulelor unei noi instalații de electroliză, furnizorii garantează capacitatea anuală de producție și consumul specific de energie electrică. Capacitatea anuală de producție este [1]:

$$\Pi = 1{,}492 \cdot \eta_c \cdot n_c \cdot I_N \cdot T_{ps} \text{ [t.NaOH 100\%/an]} \quad (1)$$

în care:

n_c este numărul de celule înseriate;
η_c — randamentul de curent, %;
I_N — curentul nominal al celulei;
T_{PS} — durata de funcționare anuală planificată.

Consumul specific de energie electrică în curent continuu pe tona de NaOH este dat de relația [2]:

$$\omega = \frac{1000\,(kA) \cdot U_c}{1{,}492 \cdot \eta_c} \text{ [kWh.c.c/t.NaOH 100\%)} \quad (2)$$

în care:

U_c este tensiunea la bornele celulei (inclusiv un set de bare de legătură) și se calculează cu relația:

$$U_c = E_p + R_c \cdot I_N = E_p + R_c \frac{\Pi}{1{,}492 \cdot \eta_i \cdot n_c \cdot T_{ps}} \text{ [V]} \quad (3)$$

unde:

E_P este tensiunea de descompunere;
R_c — rezistența echivalentă totală a celulei:

$$R_c = R_c(\delta, \theta, \rho_k, \tau_A, \tau_c, \tau_d) \quad [5] \quad (4)$$

În exploatare, însă, deseori valorile Π și ω nu sînt asigurate, rezultînd creșteri însemnate ale consumurilor specifice și/sau nerealizări ale producției scontate, respectiv importante pierderi economice. Aceste abateri sînt puse de obicei pe seama calității electrozilor (și a diafragmei), nerespectarea ciclurilor de refacere a distanțelor interpolare, temperaturi și concentrații necorespunzătoare ale electrolitului, contacte oxidate la barele de curent, elemente ce fac să crească rezistența echivalentă totală a celulei, iar fiabilitatea echipamentelor instalației de electroliză nu este luată cantitativ în calcule. Această omisiune este importantă, cu atît mai mult cu cît funcționarea în regim normal a instalațiilor de electroliză sodă—clor se caracterizează prin constanta sarcinii (reglaj automat cu o eroare de 1%) și timp îndelungat de exploatare la sarcina nominală.

Cercetările întreprinse de autor au urmărit stabilirea unor formule de calcul pentru determinarea influenței fiabilității echipamentelor din instalațiile de electroliză asupra consumului de energie, evidențiind cauzele și măsurile necesare pentru diminuarea pierderilor.

Într-un interval de timp, o instalație de electroliză trece printr-o succesiune aleatorie de stări normale de funcționare sau de avarie. Corespondența evoluției valorilor parametrilor de funcționare tehnologici și energetici este univoc precizată prin relațiile ce definesc bilanțul energetic global obținut prin aplicarea legii conservării masei și a principiilor I și II din termodinamică [3]. Minimizarea cheltuielilor totale actualizate [4, 5] dă un set de valori optime pentru toți parametrii tehnico-economici de funcționare a sistemului energotehnologic. Variațiile parametrilor de funcționare în jurul valorilor optime duc la consumuri suplimentare, respectiv daune, determinate în principal de:

— îndepărtarea de la valorile optime a parametrilor energotehnologici;

— avarierea utilajelor sau întreruperi în alimentarea cu una sau mai multe forme de energie.

În viziunea bazată pe diversitatea elementelor componente ale sistemului energotehnologic studiat (generatoare, stații, rețele, transformatoare, redresoare, electrolizoare, compresoare, pompe, reactoare, evaporatoare, rezervoare) nu există conceptul unei stări-limită pentru întregul sistem; dimpotrivă, diferite părți ale sistemului se află în fața unor cazuri-limită diferite în momente diferite, perturbațiile care rezultă pentru ansamblul sistemului depinzînd de relațiile dintre elementele componente. Oricare dintre elemente poate atinge limitele proprii, în timp ce celelalte pot fi încă departe de restricțiile respective.

Un incident determinat de depășirea limitelor de funcționare a unui element se va propaga, însă, în tot sistemul, în funcție de legăturile interactive care acționau pînă în momentul respectiv. Pot să apară două moduri distincte de funcționare ulterioare incidentului:

— Sistemul poate funcționa în continuare un anumit timp pe un palier de așteptare, dar în condiții nefavorabile. După înlăturarea defecțiunii, sistemul reintră relativ repede în condițiile de funcționare anterioare incidentului.

— Sistemul nu poate funcționa în continuare; ca urmare, el își încetează activitatea în anumite condiții de siguranță. După înlăturarea defectului, sistemul urmează a fi pus în funcțiune după un plan amănunțit de creștere organică a valorilor parametrilor de lucru și ajunge la echilibru staționar optim anterior incidentului după un timp relativ îndelungat. De aici rezultă moduri specifice de abordare a problemelor de fiabilitate a sistemului energotehnologic de producere a NaOH, Cl_2 și H_2 [6]. Se pot deosebi următoarele aspecte:

1. Fiabilitatea utilajelor tehnologice, respectiv comportarea independentă a unor utilaje și măsurile tehnico-economice menite a asigura pentru coeficienții proprii de fiabilitate valori optime.

2. Fiabilitatea liniilor de fabricație, respectiv a seriei de utilaje de-a lungul unei căi de proces, care asigură fără strangulări suita de transformări energotehnologice conform procesului. De aici rezultă tactica și strategia agregatelor de rezervă, respectiv o structură serie—paralel pentru liniile de fabricație:

r_k redresoare; $n + n_s$ electrolizoare; n_c compresoare n_h suflante H_2; n_p pompe

3. Fiabilitatea ciclurilor, înțelegînd prin aceasta funcționarea subsistemelor tehnologice și energetice de alimentare cu materiale și energie a nodurilor de transformare energotehnologică cuprinse în liniile de fabricație: circuite electrice, circuite cu materii prime și auxiliare, circuite cu agenți de încălzire și răcire, circuite cu aer și gaze inerte.

4. Fiabilitatea sistemului energotehnologic, definită de stabilitatea la șocurile resimțite de la diverse tipuri de incidente din elementele ce produc sau consumă diverse forme de energie și/sau materiale:

— interblocajele compresoarelor de clor, suflantelor de hidrogen și redresoarelor;

— interblocajele circuitelor cu mercur cu redresoarele;

— interblocajele redresoarelor cu circuitele agenților de răcire;

— intercondiționările subsistemului tehnologic cu sistemul energetic de alimentare;

— interblocajele cu alte secții tehnologice consumatoare de NaOH, Cl_2 și H_2.

Pentru determinarea comportării în timp a sistemului energotehnologic, rezultă un set complet de descrieri ale proceselor care determină funcționarea elementelor, seriilor și ciclurilor din subsistemele interdependent cuplate. Forma integrală a acestor fenomene poate fi definită prin indicatorii de fiabilitate λ, μ, q, cunoscuți [7, 8, 9], cu anumite interpretări specifice sistemului energotehnologic analizat: λ_s, μ_s, q_s. Se fac următoarele notații:

T_s [h] — perioada de timp calendaristic în care se face analiza sistemului;

T_{ps} [h] — durata de funcționare planificată = diferență între timpul calendaristic și suma timpilor prevăzuți pentru reparații planificate T_{rep} și rezervă T_{rez} la nivelul întregului sistem:

$$T_{ps} = T_s - \left(\sum_0^k T_{rep\,ks} + \sum_0^L T_{rez\,Ls} \right); \quad (5)$$

N_s — numărul mediu de refuzuri, respectiv numărul stărilor de refuz determinat prin observația statistică a sistemului într-o perioadă de timp T_{ps};

T_{ds} [h] — durata totală a stării de refuz determinată prin observație statistică, într-o perioadă de timp T_{ps}, ca sumă a duratelor de refuz între două stări de funcționare (succes) succesive a sistemului:

$$T_{ds} = \sum_{i=1}^{N} T_{dsi} \quad (6)$$

$\hat{T}_{ds}$ [h] — valoarea medie a timpului de refuz între două stări de funcționare (succes) succesivă a sistemului:

$$\hat{T}_{ds} = \frac{T_{ds}}{N_s} = \frac{1}{N_s} \sum_{i=1}^{N} T_{dsi} \quad (7)$$

T_{fs} [h] — durata totală de funcționare a sistemului determinată prin observație statistică într-o perioadă de timp T_{ps}, ca sumă a duratelor de funcționare (succes) între două stări de refuz succesive:

$$T_{fs} = \sum_{i=1}^{N} T_{fsi} = T_{ps} - \sum_{i=1}^{N} T_{dsi} \quad (8)$$

Evident:

$$T_{ds} + T_{fs} = T_{ps} \quad (9)$$

$\hat{T}_{fs}$ [h] — valoarea medie a timpului de funcționare între două refuzuri succesive:

$$\hat{T}_{fs} = \frac{T_{fs}}{N_s} = \frac{1}{N_s} \sum_{i=1}^{N} T_{fsi} = \frac{1}{N_s} \left(T_{ps} - \sum_{i=1}^{N} T_{dsi} \right) \quad (10)$$

$\lambda_s [s^{-1}, m^{-1}, h^{-1}]$ — intensitatea de avariere, respectiv densitatea probabilității condiționate ca sistemul aflat în stare de succes (funcționare) la momentul t să treacă în stare de refuz (defect) în intervalul $(t, t+\Delta t)$; se determină cu relația:

$$\lambda_s = \frac{1}{\hat{T}_{fs}} = \frac{N}{T_{ps} - T_{ds}} \quad (11)$$

$\mu_s [s^{-1}, m^{-1}, h^{-1}]$ — densitatea probabilității condiționate ca sistemul aflat în stare de refuz (defect) la momentul t să treacă în stare de succes în intervalul $(t, t+\Delta t)$; se determină cu relația:

$$\mu_s = \frac{1}{\hat{T}_{ds}} = \frac{N}{T_{ds}} \quad (12)$$

q_s — coeficientul de avarie, definit ca raportul dintre durata de refuz a sistemului şi durata de funcţionare planificată:

$$q_s = \frac{T_{ds}}{T_{ps}} = \frac{T_{ds}}{T_{ds} + T_{fs}} = \frac{\lambda_s}{\lambda_s + \mu_s} \tag{13}$$

p_s — probabilitatea ca sistemul să fie în funcţiune la un moment dat:

$$p_s = 1 - q_s = \frac{\mu_s}{\lambda_s + \mu_s} \tag{14}$$

$M_s[\alpha(t)]\,[h]$ — durata medie totală a stării de succes într-un interval de timp $(0,T_s)$:

$$M_s[\alpha(t)] = p_s T_{ps} = \frac{\mu_s}{\mu_s + \lambda_s} T_{ps} \tag{15}$$

$M_s\,[\beta(t)]\,[h]$ — durata medie totală a stării de refuz în intervalul $(0,T_s)$:

$$M_s[\beta(t)] = q_s T_s \tag{16}$$

$M_s[\nu(t)]\,[h]$ — numărul mediu de întreruperi într-un interval de timp $(0,T_s)$:

$$M_s[\nu(t)] = \frac{M_s[\beta\,(t)]}{M_s[\alpha\,(t)]} = \frac{q_s}{p_s} = \frac{q_s}{1 - q_s} \tag{17}$$

Cu aceste precizări, se pot recalcula valorile capacităţii anuale de producţie (relaţia 1) şi ale consumului specific de energie electrică în curent continuu (relaţia 2), ţinînd seamă de fiabilitatea sistemului energotehnologic. Capacitatea anuală de producţie Π_f calculată ţinînd seama de fiabilitatea instalaţiei este mai mică decît capacitatea garantată Π şi are valoarea:

$$\Pi_f = 1{,}492\,\eta_c \cdot n_c \cdot I_N \cdot T_{ps} \frac{\mu_s}{\mu_s + \lambda_s} \tag{18}$$

Rezultă o diminuare a capacităţii de producţie de:

$$\Pi - \Pi_f = 1{,}492\,\eta_c \cdot n_c \cdot I_N\, T_{ps} \frac{\lambda_s}{\mu_s + \lambda_s} \left[\frac{t\ \mathrm{NaOH}\ 100\%}{an}\right] \tag{19}$$

Pentru recuperarea producţiei nerealizabile datorită incidentelor, sînt cunoscute două soluţii: montarea de celule suplimentare şi/sau intensificarea procesului. Pentru fiecare variantă în parte se pot deduce formulele de calcul necesare dimensionării instalaţiei:

VARIANTA I: montarea de celule suplimentare n_s pentru realizarea unei producţii:

$$\Pi_s = \Pi - \Pi_f \tag{20}$$

Din relaţiile (18), (19) şi (20) rezultă:

$$n_s = n_c \frac{\lambda_c}{\mu_s} \tag{21}$$

În această variantă, staţia de redresare va trebui supradimensionată (în tensiune şi putere).

Tensiunea continuă totală necesară este:

$$U_{Rs} = (n_c + n_s) \cdot U_c = n_c \left(1 + \frac{\lambda_s}{\mu_s}\right) \cdot U_c \tag{22}$$

faţă de:

$$U_R = n_c \cdot U_c \tag{23}$$

Creşterea de tensiune:

$$U_{Rs} - U_R = n_c \frac{\lambda_s}{\mu_s} U_c \tag{24}$$

solicită din sistemul energetic naţional o putere suplimentară:

$$P_{s_1} = n_c \cdot \frac{\lambda_s}{\mu_s} \cdot \frac{U_c \cdot I_N}{\eta_{r_1}} \tag{25}$$

în care η_{r1} este randamentul total al staţiei de redresare în domeniul $(U_R,\ U_{RS})$

VARIANTA II: intensificarea procesului electrochimic, respectiv creşterea sarcinii de curent I pînă la valoarea I_s care să asigure capacitatea de producţie Π. Din relaţiile (1) şi (18) se deduce:

$$I_s = \frac{\Pi\,(\mu_s + \lambda_s)}{1{,}492 \cdot \eta_c \cdot n_c \cdot T_{ps} \cdot \mu_s} = I_N \left(1 + \frac{\lambda_s}{\mu_s}\right) \tag{26}$$

Deoarece $I_s > I_N$, rezultă atît o supradimensionare pe curent, respectiv putere, a staţiei de redresare, cît şi o creştere a consumului specific de energie electrică. Într-adevăr, din relaţiile (1) şi (26) se deduce:

$$I_s - I_N = \frac{\Pi}{1{,}492 \cdot \eta_c \cdot n_c \cdot T_{ps}} \cdot \frac{\lambda_s}{\mu_s} = I_N \cdot \frac{\lambda_s}{\mu_s} \tag{27}$$

iar creşterea de putere a staţiei de redresare va fi:

$$P_{s_2} = \left[E_p \cdot I_N \frac{\lambda_s}{\mu_s} + R_c I_N^2 \cdot \frac{\lambda_s}{\mu_s}\left(2 + \frac{\lambda_s}{\mu_s}\right)\right] \frac{1}{\mu_{r_2}} \tag{28}$$

în care η_{r2} este randamentul total al staţiei de redresare în domeniul $(I_N,\ I_s)$. Creşterea sarcinii de curent antrenează creşterea tensiunii la bornele celulelor (relaţia 3) la valoarea U_{cs}:

$$U_{cs} = E_p + R_c \cdot I_s \tag{29}$$

şi creşterea consumului specific de energie în curent continuu, la valoarea:

$$\omega_s = \frac{1000\,(kA) \cdot U_{cs}}{1{,}492 \cdot \eta_c} = \frac{1000\,(kA)}{1{,}492\,\eta_c}\left[E_p + R_c \frac{\Pi\,(\mu_s + \lambda_s)}{1{,}492 \cdot \eta_c \cdot n_c \cdot T_{ps} \cdot \mu_s}\right] \tag{30}$$

Consumul specific suplimentar de energie electrică determinat de fiabilitatea echipamentelor din instalaţie are valoarea:

$$\omega_s - \omega = \frac{1000(kA) \cdot R_c \cdot \Pi \cdot \lambda_s}{1{,}492^2 \cdot \eta_c^2 \cdot n_c \cdot T_{ps} \cdot \mu_s} = \omega \cdot \frac{\lambda_s}{\mu_s}$$

[kwh/t.NaOH 100%] (31)

Concluzii

Din calculele prezentate rezultă aspectul cantitativ al influenţelor pe care le au indicatorii de fiabilitate asupra principalilor indicatori tehnico-economici ai unei instalaţii de electroliză, respectiv capacitatea de producţie şi consumul specific de energie electrică.

Formulele (18)—(31) au fost deduse în ipoteza simplificatoare că repornirea instalaţiei de electroliză se face într-un timp foarte scurt, nesemnificativ. În realitate, pentru o instalaţie de electroliză sodă—clor durata revenirii la sarcina dinaintea incidentului τp este foarte îndelungată şi depinde de perioada cît instalaţia a funcţionat pe un palier de aşteptare sau a fost oprită T_{di}. Uneori, repornirea instalaţiei şi atingerea capacităţii nominale durează cîteva ore, timp în care deşi se consumă energie, produsele rezultate nu au de la început purităţile necesare şi se recirculă sau se neutralizează, energia total consumată raportîndu-se numai la produsele utile. Comportarea sistemului energotehnologic la revenirea la sarcina anterioară incidentelor este descrisă de caracteristicile neliniare [6]:

$$\tau_p = f(Td_i) \qquad (32)$$

Evident, introducerea datelor ce rezultă din aceste caracteristici în analiza influenţei fiabilităţii echipamentelor asupra capacităţii instalaţiei şi consumurilor specifice complică formulele deduse, acestea devenind însă uşor operabile pe calculator.

Analiza modului de funcţionare pe o perioadă îndelungată a unor instalaţii de electroliză sodă—clor a confirmat formulele deduse. Neintroducerea în calcule a caracteristicilor de repornire a electrolizei comportă o eroare în minus de circa 9% asupra determinărilor prin calcul, cu formulele date, a valorii capacităţii de producţie şi a consumului specific suplimentar de energie.

Bibliografie

1. GALLONE, P. Trattato di ingenieria elettrochimica, Tamburini Editore, Milano, 1973.
2. SPAZIANTE, P. M. New developments in electrodes and electrolytic cells for lower energy consumption. The first chemical congres of the north american continent, Mexico City, november — december 1975.
3. NICOLAE, I. Rev. Chim. 27, nr. 1, 1976, p. 35—40.
4. * * * Normativ privind calculul comparativ tehnico-economic la instalaţiile de producere, transport şi distribuţie a energiei electrice şi termice. PE 011/75 ICEMENERG, Bucureşti, 1976.
5. TEODORU, A. şi NICOLAE, I. Modelarea procesului de electroliză cu diafragmă a clorurii de sodiu. Raport VI/55 la a V-a Conferinţă republicană de chimie fizică generală şi aplicată. Bucureşti, 1—4 sept. 1976.
6. NICOLAE, I. Energetica, 25, 1977, nr. 11—12, p. 461—464.
7. NITU, V. I. ALBERT, H. şi BRĂDESCU, M. Metode statistico-probabilistice utilizate în energetică. Ed. tehnică, Bucureşti, 1968.
8. NITU, V. I. Fiabilitatea instalaţiilor energetice. Ed. Academiei R.S.R., Bucureşti, 1973.
9. * * * Normativ privind elemente de calcul al siguranţei în funcţionarea instalaţiilor energetice. PE 013/72.

* * *

brevet

PROCEDEU DE OBŢINERE A GRIZEOFULVINEI MICROCRISTALINE

BREVET R.S.R. Nr. 64073

Invenţia se referă la un procedeu de obţinere a grizeofulvinei microcristaline sub 2 μ, în care grizeofulvina cu particule mari se solvatează cu amestec de cloroform—eter de petrol 1/0,1 — 1/1 şi se desolvatează prin uscare sub vacuum; grizeofulvina, supusă transformării în microcristale, se obţine pe orice cale, de preferinţă prin precipitare, în decurs de maximum 40 min şi spălare cu eter de petrol.

Avantajele invenţiei:

— asigură obţinerea grizeofulvinei microcristaline, cu particule uniforme de 1 — 2 μ;

— nu necesită dispersanţi care să împiedice aglomerarea particulelor de grizeofulvină;

— solvatarea produsului se poate face şi fără uscarea sa prealabilă;

— procedeul nu implică instalaţii şi aparatură specială;

— randamentul de obţinere a grizeofulvinei microcristaline este ridicat, circa 98%;

— procedeul este simplu, economic şi aplicabil pe scară industrială.

Dosar nr. 76173
Data înregistrării: 27.09.1973
Data publicării: 12.04.1978
Int. Cl.²: C 12 D 9/02
Titular:
Întreprinderea de antibiotice, Iaşi.

VICTOR IOSIF POP

Influența polielectroliților asupra coagulării apelor reziduale

D.C. 628.543:541.18.046

The coagulation of residual oil waters with ferrous sulphate in association with the polyelectrolytes has been studied. It has been found that the combined utilization of polyelectrolytes in small doses improved the purification efficiency as concerns the oil products, reduced the quantity of suspensions in the coagulated water and led to the reduction of the sediment volume.

Polielectroliții sînt polimeri sintetici cu masă moleculară mare, solubili în apă. Structura lor este în formă de lanț, pe care se grefează grupările funcționale. După caracterul ionic pe care îl prezintă în soluție, aceste substanțe se clasifică în polimeri neionici și polielectroliți anionici și cationici. Masa moleculară minimă a acestor polimeri este de cîteva sute de mii; în general ea este de mai multe milioane [1—5].

Cohen, Rourke și Woodward [2] au fost primii care au studiat interacțiunea polimerilor cu apele naturale și sintetice conținînd concentrații scăzute de suspensii. Ei au stabilit că polimerii neionici și anionici pot fi utilizați în asociere cu coagulanți anorganici pentru îndepărtarea turbidității. Polimerii cationici pot fi, de asemenea, utilizați la reducerea turbidității, fie singuri, fie cu coagulanți. Pentru toate cele trei tipuri de polimeri există un dozaj optim la care se obține o reducere maximă a turbidității, dozaje mai mari sau mai mici fiind mai puțin eficiente.

Modul de acțiune a polimerilor poate fi explicat prin: (*a*) neutralizarea sarcinilor negative cu care sînt încărcate în mod normal particulele aflate în suspensie; (*b*) formarea punților interparticulare. După cum avem de-a face cu un polimer cationic cu masă moleculară mai mică, sau cu un polimer neionic sau anionic cu masă moleculară ridicată, va predomina primul sau al doilea mecanism [6—10].

Polielectroliții acționează eficient în diversele operații de separare solid—lichid. Un volum mare de cercetări s-a efectuat în ultimul timp pentru eliminarea turbidității apelor de suprafață, a substanțelor în suspensie din apele reziduale [11—24] și pentru condiționarea nămolurilor [25—31].

În această lucrare s-a studiat influența unor polielectroliți asupra principalilor parametri ai procesului de coagulare, urmărindu-se ca indicator principal conținutul de produse petroliere al apelor reziduale.

Partea experimentală

Încercările de coagulare s-au realizat cu sulfat feros, $FeSO_4 \cdot 7\ H_2O$ tehnic, conținut minim 98%, în asociere cu polielectroliți anionici (Nalcolyte 673, Purifloc A 23, Praestol 2 900 și poliacrilamidă hidrolizată) și polimeri neionici (Purifloc N 11 și Praestol 2 700).

Coagulantul anorganic și polielectroliții s-au dozat în soluție de 10%, respectiv 0,1%. Corectarea *p*H-ului mediului s-a făcut cu lapte de var în concentrație de 2%. Temperatura de lucru a fost cuprinsă între 20 și 25°C.

Încercările de coagulare s-au efectuat după metoda Jar Test [32] modificată, lucrîndu-se cu probe de 1 000 cm³, la un agitator mecanic cu turație reglabilă. După adaosul de coagulant și corectarea *p*H-ului la 8,5, amestecul rezultat s-a agitat puternic 2 min, apoi s-a introdus polielectrolitul și s-a continuat agitarea rapidă încă un minut pentru dispersarea completă a reactivilor, după care s-a aplicat o agitare lentă, timp de 12 min, pentru realizarea reacției. După oprirea agitării s-au scos paletele. Probele pentru analiză s-au prelevat din supernatant prin pipetare, de la 5 cm de la suprafața lichidului, după diferiți timpi de sedimentare.

Determinarea caracteristicilor de sedimentare a suspensiilor s-a efectuat după tehnica de lucru descrisă anterior [33].

Analiza concentrației produselor petroliere și a acizilor naftenici s-a efectuat prin metoda absorbției în ultraviolet [34]. Determinarea suspensiilor s-a executat prin metoda gravimetrică STAS 6953—64. Determinarea *p*H-ului s-a făcut electrometric. Pentru dozarea acizilor sulfonici s-a aplicat metoda STAS 7576—55.

Apele reziduale studiate s-au recoltat din efluentul total al unei rafinării cu profil mixt, la ieșirea din separatorul gravitațional. Aceste ape erau emulsionate, de culoare galben-opac, cu peliculă subțire de produse petroliere. Caracteristicile fizico-chimice ale probelor de apă luate în lucru sînt redate în tabelul 1.

În primul rînd s-a procedat la stabilirea dozelor optime de polielectroliți. Probele de coagulare s-au executat cu sulfat feros, în doze de 10 mg Fe/dm³ în asociere cu doze diferite de polielectroliți, lucrîndu-se cu proba de apă „*B*". Rezultatele obținute sînt prezentate în figura 1. Se observă că eficiența polielectroliților Purifloc A23 și Purifloc N11 este maximă la doza de 0,5 mg/dm³, iar a poliacrilamidei la doza de 1,5 mg/dm³. Aceste cantități reprezintă 5%, respectiv 15% din ionul Fe^{2+}. Se constată că o supradozare a polielectroliților are un efect nefavorabil asupra procesului de coagulare.

În continuare s-au întreprins încercări pentru stabilirea influenței polielectroliților asupra timpului de sedimentare. Rezultatele obținute sînt redate în figura 2. Se observă că prin coagularea probei de apă „*A*" cu sulfat feros în doza de 10 mg Fe/dm³, conținutul de produse petroliere al supernatantului obținut după o decantare de 60 min indică 19,4 mg/dm³,

Tabelul 1

CARACTERISTICI FIZICO-CHIMICE ALE APELOR REZIDUALE

Indicatori	Proba de apă tip		
	"A"	"B"	"C"
pH	7,0	7,0	7,5
Produse petroliere, mg/dm³	151	192	241
din care: Acizi naftenici, mg/dm³	38	72	93
Suspensii, mg/dm³	40	35	60
Acizi sulfonici, mg/dm³	4,0	7,0	8

corespunzînd unei eficienţe de 87,1%. Sub acţiunea, conjugată a polielectroliţilor se obţine o eficienţă de epurare asemănătoare după un timp de sedimentare variind între 5 şi 15 min. Rezultatele obţinute duc la concluzia că, sub influenţa polielectroliţilor, timpul de sedimentare se micşorează cu patru pînă la douăsprezece ori faţă de proba-martor, obţinută prin tratare cu sulfat feros.

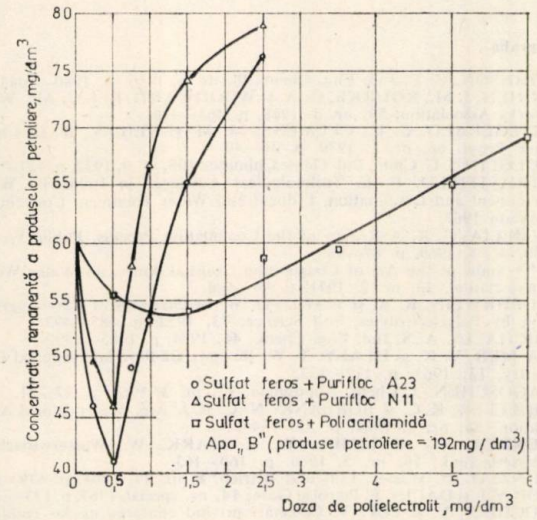


Fig. 1. Diagrama dozei optime de polielectroliţi.

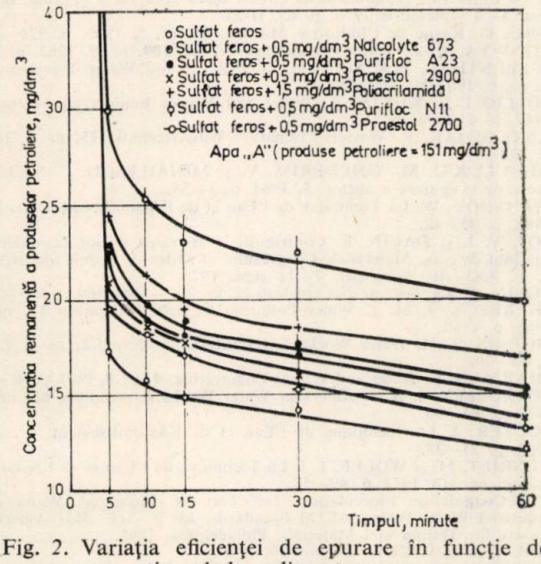


Fig. 2. Variaţia eficienţei de epurare în funcţie de timpul de sedimentare.

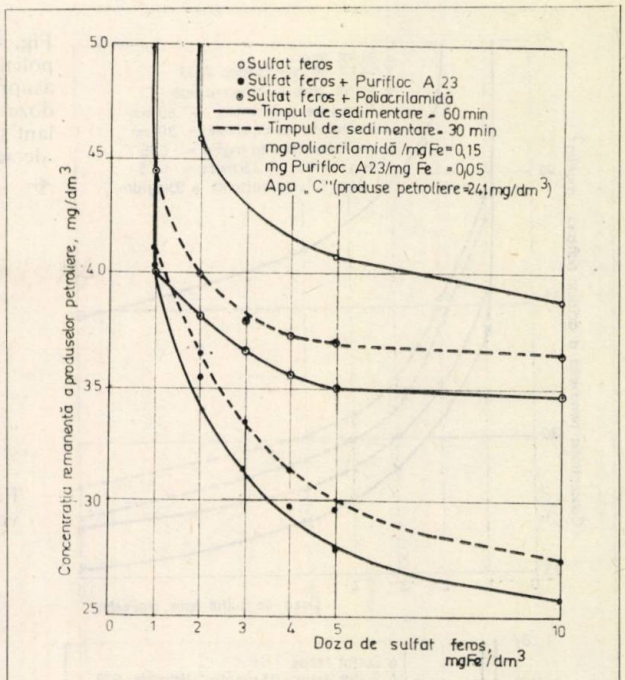


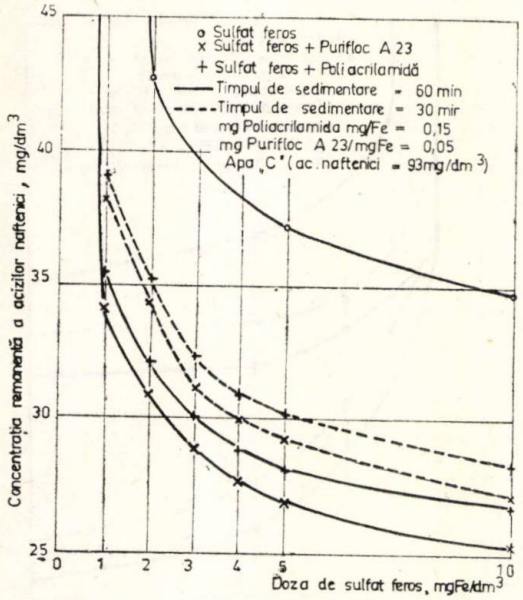
Fig. 3. Influenţa polielectroliţilor asupra reducerii dozei de coagulant şi a timpului de sedimentare.

S-a executat o serie de încercări pentru stabilirea influenţei polielectroliţilor asupra dozei de coagulant. Experimentările efectuate cu proba de apă „*C*" sînt sistematizate în figurile 3 şi 4. Utilizînd sulfatul feros în doza de 10 mg/dm³, conţinutul de produse petroliere şi de acizi naftenici se reduce, după un timp de sedimentare de 60 min, la 38,8, respectiv 34,8 mg/dm³. Se observă că adaosuri mici de Purifloc A 23 permit obţinerea unor randamente similare chiar cu doze de 2 mg Fe/dm³ şi un timp de sedimentare de 30 min. În cazul utilizării poliacrilamidei, dozele de sulfat feros se situează la 3, respectiv 2 mg Fe/dm³. Datele obţinute duc la concluzia că, în cazul apelor reziduale avînd o încărcare în acizi naftenici de 100 mg/dm³, acţiunea conjugată a polielectroliţilor determină reducerea apreciabilă a dozei de coagulant (de aproximativ 3 pînă la 5 ori), concomitent cu reducerea timpului de sedimentare (de 2 ori).

O altă serie de încercări a urmărit stabilirea influenţei polielectroliţilor asupra caracteristicilor de sedimentare ale suspensiilor.

În figura 5 se indică acţiunea polielectroliţilor asupra cantităţii de suspensii din proba de apă „*C*", după coagulare cu sulfat feros în doza de 10 mg Fe/dm³, în asociere cu polielectroliţi. Se remarcă efectul de accelerare a sedimentării în intervalul primelor 30 min, sub acţiunea polielectroliţilor. Sedimentarea suspensiilor devine foarte lentă după acest interval de timp. Utilizînd sulfat feros, conţinutul remanent de suspensii după 60 min de sedimentare indică 31 mg/dm³. În prezenţa polielectroliţilor sînt suficiente 12 pînă la 28 min, pentru a se obţine acelaşi conţinut remanent de suspensii. Rezultă că, sub influenţa polielectroliţilor, timpul de sedimentare se micşorează de aproximativ 2—5 ori.

În figura 6 se arată influenţa polielectroliţilor asupra volumului de sediment depus în proba de apă „*C*" după coagulare cu sulfat feros în doza de



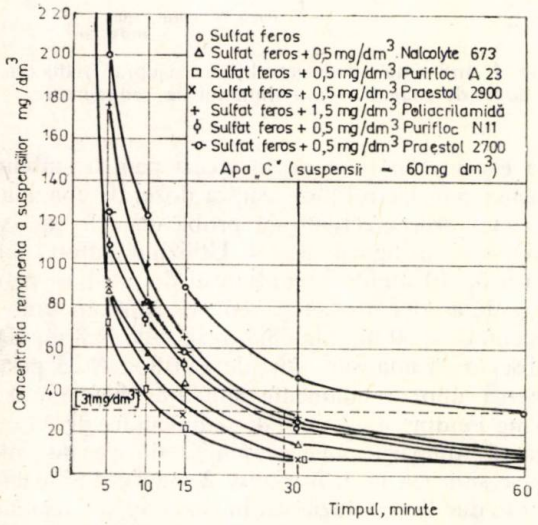


Fig. 5. Diagrama gravimetrică a sedimentării.

Fig. 4. Influența polielectroliților asupra reducerii dozei de coagulant și a timpului de sedimentare. ←

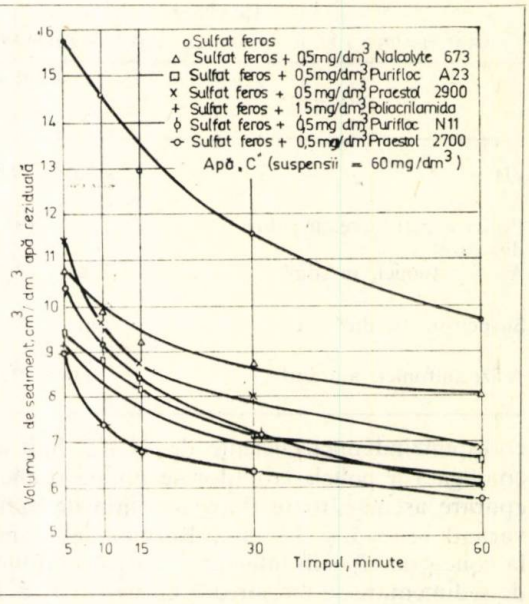


Fig. 6. Diagrama volumetrică a sedimentării. →

10 mg/dm³, în asociere cu polielectroliți. Se observă că volumul de sediment format după 60 min de sedimentare se situează la 9,8 cm³/dm³ în cazul utilizării sulfatului feros, respectiv a scăzut între 5,8 și 8,1 cm³/dm³ sub acțiunea conjugată a polielectroliților. Tasarea sedimentelor are loc paralel cu sedimentarea, fiind terminată după aproximativ 30 min. În prezența polielectroliților, tasarea este mult mai pronunțată, rezultînd sedimente mai grele, mai stabile.

Concluzii

S-a realizat coagularea efluentului total al unei rafinării, epurat mecanic, utilizînd sulfatul feros în asociere cu diverse tipuri de polielectroliți.

S-au stabilit dozele optime de polielectroliți și efectele acestora asupra procesului de coagulare.

Polielectroliții nu acționează decît într-un domeniu îngust de dozaj. O doză excesivă stînjenește procesul de coagulare.

S-a demonstrat experimental eficacitatea utilizării polielectroliților în asociere cu sulfatul feros, pentru îndepărtarea produselor petroliere și a suspensiilor. Sedimentele formate au un volum mic, sînt stabile și compacte.

Bibliografie

1. JOHNSON, C. E. Ind. Eng. Chem. **48**, nr. 6, 1956, p. 1080—1083.
2. COHEN, J. M., ROURKE, G. A. și WOODWARD, R. I., J. Am. Water Works Association, **50**, nr. 4, 1968, p. 463—478.
3. FITZGERALD, C. L., CLEMENS, M. M. și REILLY, R. B. Chem. Eng. Progr. **66**, nr. 1, 1970, p. 36—40.
4. BOEGLIN, J. C. Chim. Ind. Génie Chimique **105**, nr. 9, 1972, p. 527—534.
5. STREATFIELD, E. L. Technological Advances in Industrial Water Treatment and Desalination, Effluent and Water Treatment Convention, London 1967.
6. O'MELIA, C. R. A Review of the Coagulation Process, Public Works, **100**, nr. 5, 1969, p. 87—98.
7. *** State of the Art of Coagulation, Journal American Water Works Association, **23**, nr. 2, 1971, p. 99—108.
8. RUEHRWEIN, R. A. și WARD, D. W. Mechanisms of Clay Aggregation by Polyelectrolytes, Soil Science, **73**, 1952, p. 485—492.
9. MICHAELS, A. S. Ind. Eng. Chem., **46**, 1954, p. 1485—1490.
10. LA MER, V. K. și HEALY, T. W. Reviews Of Pure and Applied Chemistry, **13**, 1963, p. 112—132.
11. SAGOSCHEN, J. Chem. Rundschau, **17**, nr. 3, 1964, p. 47—51.
12. MUELLER, K. C. și BURBANK, N. C. jr. J. Am. Water Works Association, **56**, nr. 3, 1964, p. 333—346.
13. FENDER, G., RUMMEL, W. și STARK, W. Wasserwirtschaft-Wassertechnik, **16**, nr. 5, 1966, p. 160—163.
14. MINZ, D. M. Wasser, Luft und Betrieb, **8**, nr. 11, 1964, p. 679—682.
15. POP, V. I. și DACIN, E. Petrol și Gaze, **14**, nr. special, 1967, p. 133— 140.
16. COCHECI, V. și POP, V. Cercetări privind epurarea apelor reziduale din rafinăriile de petrol și condiționarea nămolului rezultat cu ajutorul unor coagulanți anorganici complecși. III. Coagularea efluentului biologic. A 5-a Conferință republicană de chimie fizică generală și aplicată, București 1—4 septembrie 1976, p. 63, II-25.
17. DRU, G. Revue de l'Industrie Minière, **47**, nr. 5, 1965, p. 374—384.
18. CONWYA, R. A. Water and Sewage Works, **109**, nr. 9, 1962, p. 342.
19. HIEBENTHAL, F. și SPETCH, D. Effluent and Water Treatment J., **7**, nr. 6, 1967, p. 308—312.
20. POLLIO F. și KUNIN, R. Water and Wastes Engineering, **4**, nr. 8, 1967, p. 64—66.
21. ANTKOWIAK, R. Wasserwirtschaft — Wassertechnik, **15**, nr. 7, 1965, p. 230—3.
22. NEGULESCU, M., GHEDERIM, V. și MIHĂILESCU, C. Studii de protecție și epurare a apelor, **5**, 1964, p. 3—58.
23. MANFROY, W. La Technique de l'Eau et de l'Assainissement, nr. 255, 1968, p. 35—42.
24. POP, V. I. și DACIN, E. Contribuții la epurarea apelor reziduale cu conținut de cocs. Materialele Congresului al 39-lea de chimie industrială, **1**, p. 4/43—46, București, 7—11 sept. 1970.
25. COLIN, F. La Tribune du Cebedeau **22**, nr. 309—310, 1969, p. 365—368.
26. SHERBECK, J. M. J. Water Pollution Control Federation **37**, nr. 8 1965, p. 1180.
27. MORRIS, R. H. Water Works and Wastes Engineerind **2**, nr. 3, 1965, p. 68—70.
28. SHARMAN, L. Water and Wastes Engineering, **4**, nr .8, 1967, p. 50—52.
29. BEARDSLEY, J. A. J. American Water Works Association, **65**, nr. 1, 1973, p. 85—90.
30. REUTER, J. La Technique de l'Eau et de l'Assainissement, nr. 267, 1969, p. 25—38.
31. HENRIET, M. și WOLFF, J. J. La Technique de l'Eau et de l'Assainissement, nr. 316, 1973, p. 49—58.
32. *** Coagulation Flocculation Jar Test of Industrial Water and Industrial Waste Water, ASTM Standards, **23**, p. 511—513, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1965.
33. POP, V. I. Rev. Chim. **29**, nr. 10, 1978,
34. MOȘESCU, N., KALMUȚCHI, G. și POP, V. I. Brevet R.S.R. nr. 60217, 1975

* * *

OCTAVIAN RADOVICI
MIHAI V. POPA

Influența polarizării asupra coroziunii fisurante sub tensiune

D.C. 620.196.2

An electrochemical method has been used to study the influence of polarization on the stress corrosion cracking of some low-alloy steels with high mechanical resistance in a hydrochloric acid medium. Some conclusions are drawn concerning the fracturing mechanism of the steels tested in the HCl 18% medium at 75°C.

Studierea influenței polarizării anodice sau catodice asupra măririi sau micșorării susceptibilității aliajelor la coroziune fisurantă sub tensiune, furnizează date asupra mecanismului procesului de coroziune fisurantă. Pe baza acestor studii, materialele metalice pot fi clasificate în aliaje sensibile anodic (a căror fisurare este rezultatul dizolvării anodice) și respectiv în aliaje sensibile catodic (a căror fisurare este rezultatul fragilizării prin hidrogen) la coroziune fisurantă sub tensiune, după cum polarizarea anodică sau cea catodică aplicată metalului, mărește susceptibilitatea acestor aliaje la acest fenomen.

Aceste studii au la bază încercările similare efectuate de Bhatt și Phelps [1]. Spre deosebire de aceste încercări, cercetările efectuate în această lucrare au la bază dezvoltarea metodei electrochimice de studiu a coroziunii fisurante sub tensiune, elaborată de Suzuki [2, 3] și prezentată într-o lucrare anterioară [4]. În metoda electrochimică a lui Suzuki, un microelectrod tensionat mecanic este menținut la un potențial de zero volți față de un macroelectrod netensionat, cu ajutorul potențiostatului. Ca un rezultat, potențialul primului electrod (microelectrodul) a fost obligat să urmeze variația naturală a celui de al doilea electrod (macroelectrod) care a fost măsurat și înregistrat simultan față de electrodul saturat de calomel. De menționat că, atît microelectrodul cît și macroelectrodul sînt confecționați din același material, oțelul de studiat. Curentul de dizolvare a microelectrodului, care însoțește propagarea fisurii a fost de asemenea măsurat, prin potențiostat, și înregistrat pe un înregistrator de curent.

Inițierea fisurii (timp de inițiere — t_i) începe atunci cînd valoarea curentului de dizolvare începe să crească. În procesul de propagare a fisurii, curentul crește continuu (determinînd în acest fel valoarea timpului de propagare — t_p) și cauzează în final fracturarea (timp de fracturare — t_f), care este înregistrată ca un maxim pe curba curent—timp.

Prin aplicarea unor polarizări de $\pm a$ (mV), microelectrodul poate fi făcut pe rînd cînd microanod cînd microcatod, putîndu-se astfel studia influența polarizării asupra timpului de fracturare al rețelei metalice studiate.

În această lucrare s-au făcut studii asupra influenței polarizării asupra timpului de fracturare a unor oțeluri slab aliate de mare rezistență mecanică.

Partea experimentală

Încercările au fost făcute pe oțeluri slab aliate de mare rezistență mecanică a căror compoziție chimică, structură și rezistență la rupere (τ_r) este redată în tabelul 1.

Înaintea fiecărei determinări, probele de oțel a căror formă și dimensiune este redată în figura 1, au fost șlefuite pe hîrtie metalografică de granulație pînă la 800, după care au fost degresate în benzen la fierbere (5 min) și spălate cu acetonă.

Tensionarea probelor s-a efectuat la sarcină constantă, sub o tensiune unidirecțională, la valori de tensiune $\tau = 45$ kgf/mm², pe aparate tip Unisteel-Distington.

Încercările de coroziune fisurantă sub tensiune s-au efectuat într-o celulă de sticlă cu încălzire electrică exterioară, prezentată în figura 2.

Tabelul 1

COMPOZIȚIA CHIMICĂ, STRUCTURA ȘI REZISTENȚA LA RUPERE A OȚELURILOR STUDIATE

Tip de oțel	Compoziția chimică, %										Structura	Rezistența la rupere σ_r, kgf/mm²
	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	V	Ti		
J-55	0,42	1,07	0,37	0,029	0,019	0,13	—	0,01	urme	—	perlită + ferită	60,50
C-75	0,37	1,48	0,29	0,014	0,016	0,14	—	0,07	urme	—	troastită	75,00
N-80	0,33	1,34	0,29	0,011	0,013	0,16	—	0,05	urme	—	sorbită	76,10
P-105	0,40	1,59	0,33	0,012	0,012	0,57	—	0,20	0,09	—	bainită + sorbită	95,50

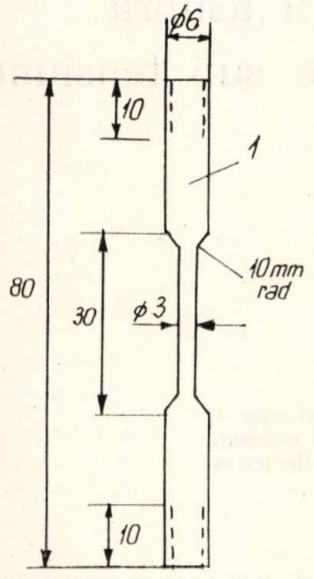


Fig. 1. Forma şi dimensiunea epruvetelor de oţel.

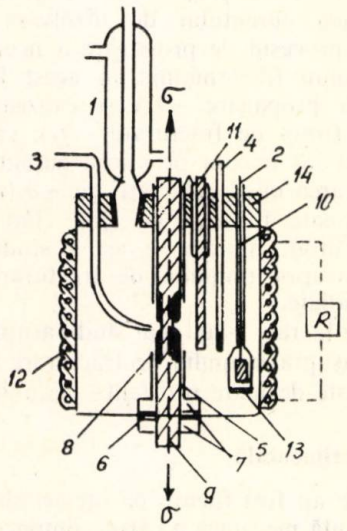


Fig. 2. Celula de lucru în încercările la sarcină constantă:

1 — coloană de răcire; *2* — electrod de Pt; *3* — capilar Haber Luggin; *4* — termometru de control; *5* — inveliş epoxi; *6* — garnituri; *7* — piuliţă de strîngere; *8* — inveliş teflon; *9* — epruvetă; *10* — tub de sticlă; *11* — macroelectrod; *12* — rezistenţă de încălzire; *13* — frită; *14* — dop de etanşare; *R* — releu.

Montajul electric folosit în metoda electrochimică pentru studiul influenţei polarizării asupra timpului de fracturare este redat în figura 3.

Mediul corosiv folosit în determinări a fost de HCl 18%. Temperatura de lucru a fost $75 \pm 1°C$.

Soluţiile de electrolit au fost preparate cu reactivi p.a şi cu apă dublu distilată, efectuîndu-se încercări în mediul aerat.

Rezultate experimentale

Aspectul curbelor curent de dizolvare — timp funcţie de polarizările anodice sau de cele catodice aplicate epruvetelor metalice, studiate prin metoda electrochimică, sînt date în figura 4 şi respectiv în figura 5, pentru cazul oţelului C—75 în mediul de HCl 18% la 75°C.

Deoarece comportarea oţelurilor J-55, N-80 şi P-105 în mediul de HCl 18% la temperatura de 75°C, a fost similară cu cea a oţelului C-75, sub influenţa polarizărilor anodice sau catodice, a fost ales ca reprezentativ oţelul C-75 în curbele curent de dizolvare-timp din figura 4 şi 5.

Valorile experimentale obţinute pentru timpii de iniţiere, propagare şi fracturare, sub influenţa polarizării anodice sau catodice, sînt date în tabelul 2, pentru cele patru tipuri de oţeluri studiate.

În acest tabel valorile obţinute pentru t_i, t_f şi t_p sub influenţa polarizării sînt comparate cu aceleaşi valori obţinute în lipsa polarizării, la $E_a = E_c$ (cînd microelectrodul tensionat mecanic a fost menţinut la un potenţial de zero volţi faţă de macroelectrodul netensionat). Aceste valori au fost date într-o lucrare anterioară [4]. În determinările efectuate sub acţiunea polarizării aplicate epruvetelor nu s-a urmărit variaţia potenţial—timp, deoarece aceasta urmează acelaşi aspect ca variaţia potenţial—timp obţinută în lipsa polarizărilor aplicate, adică la $E_a = E_c$, [4] plus sau minus efectul polarizării.

Pe baza datelor redate în tabelul 2, se poate urmări variaţia t_f, t_p şi t_i cu polarizarea anodică sau catodică aplicată, după cum se observă în figurile 6—8.

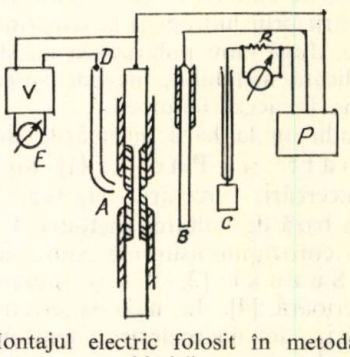


Fig. 3. Montajul electric folosit în metoda electrochimică;

A — microelectrod tensionat; *B* — macroelectrod netensionat; *C* — contraelectrod (Pt); *D* — electrod saturat de calomel (ESC); *R* — rezistenţă; *E* — înregistrator; *V* — voltmetru electronic; *P* — potenţiostat.

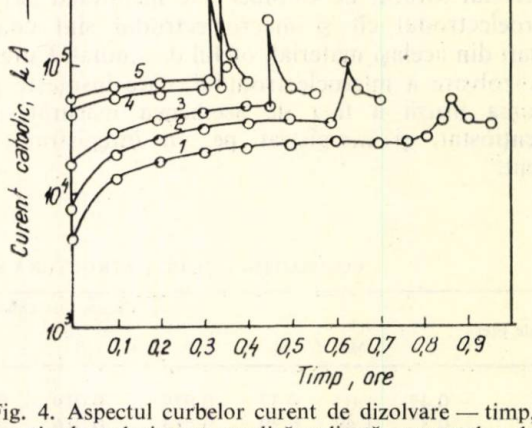


Fig. 4. Aspectul curbelor curent de dizolvare — timp, funcţie de polarizarea anodică aplicată epruvetelor de oţel C-75.

Tabelul 2

VALORILE EXPERIMENTALE OBȚINUTE PENTRU t_f, t_i ȘI t_p (ÎN ORE) PRIN METODA ELECTROCHIMICĂ, SUB INFLUENȚA POLARIZĂRILOR APLICATE PROBELOR ÎN MEDIUL DE HCl 18% LA 75°C ȘI $\sigma = 45$ kgf/mm², COMPARATIV CU VALORILE OBȚINUTE ÎN LIPSA POLARIZĂRII ($E_a = E_c$) [4]

Tip de oțel	Timp, h	$E_a = E_c$	Polarizare catodică, mV					Polarizare anodică, mV				
			50	100	150	200	250	100	150	200	250	300
J-55	t_f	2,37	3,39	2,69	2,45	2,05	1,71	0,80	0,55	0,35	0,32	0,28
	t_i	2,04	2,90	2,45	2,31	1,99	1,67	0,72	0,53	0,35	0,32	0,28
	t_p	0,33	0,49	0,24	0,14	0,06	0,04	0,08	0,02	0	0	0
C-75	t_f	2,72	4,10	3,56	3,06	2,37	2,25	0,87	0,63	0,45	0,34	0,32
	t_i	2,37	3,60	3,30	2,90	2,30	2,20	0,77	0,59	0,45	0,34	0,32
	t_p	0,35	0,50	0,26	0,16	0,07	0,05	0,10	0,04	0	0	0
N-80	t_f	3,08	6,51	5,88	4,78	4,11	3,85	1,42	0,78	0,46	0,36	0,35
	t_i	2,60	5,90	5,50	4,48	3,90	3,70	1,20	0,72	0,46	0,36	0,35
	t_p	0,48	0,61	0,38	0,30	0,21	0,15	0,22	0,06	0	0	0
P-105	t_f	6,05	7,72	6,75	6,10	5,25	4,65	2,08	1,02	0,61	0,52	0,43
	t_i	5,15	6,47	5,80	5,30	4,60	4,10	1,78	0,90	0,60	0,52	0,43
	t_p	0,90	1,25	0,95	0,80	0,65	0,55	0,30	0,12	0,01	0	0

Din figurile 6—8, se poate observa că polarizările anodice reduc timpul de fracturare cît și cel de inițiere și de propagare față de valorile acestora în cazul determinărilor la $E_a = E_c$ (conform tabelului 2). De asemenea, polarizările catodice reduc și ele timpul de fracturare, de inițiere și de propagare, dar numai cînd aceste polarizări au fost mai mari; astfel, polarizările catodice de 50, 100 și 150 mV au dus la o sensibilă mărire a valorilor t_f, t_p și t_i, deci au dus la o protecție contra coroziunii fisurante sub tensiune. Polarizările anodice mari (200, 250 și 300 mV) aplicate oțelurilor, au dus la o fracturare rapidă a probelor metalice, adică odată fisura inițiată, metalul s-a fracturat. Acest lucru se poate observa din valoarea zero a t_p redată la aceste valori de polarizare anodică, în tabelul 2.

Deci, se poate spune că, polarizările anodice și cele catodice ridicate, măresc susceptibilitatea oțelurilor la coroziune fisurantă sub tensiune în mediul de HCl 18%. De asemenea, tot din tabelul 2, se poate observa că valorile t_f, t_p și t_i scad cu creșterea rezistenței la rupere a oțelurilor. Acest rezultat explică în fapt rezultatele experimentale obținute în determinările clasice de timp de fracturare [5] sau din trasarea curbelor potențial—timp [4]. Analizînd aspectul curbelor t_f — polarizare, redat în figura 6, comparativ cu rezultatele lui Bhatt și Phelps [1] (fig. 9), se observă că aspectul curbelor obținute în acest studiu este asemănător cu curba *c* obținută de Bhatt și Phelps, adică procesul de fracturare a oțelurilor carbon slab aliate în mediul de HCl este sub un control mixt anodic și catodic, deci

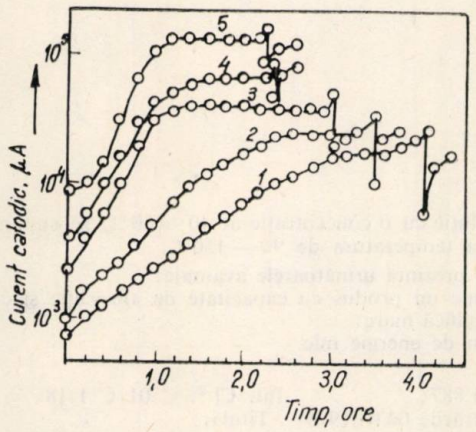


Fig. 5. Aspectul curbelor curent de dizolvare — timp, funcție de polarizarea catodică aplicată epruvetelor de oțel C-75.

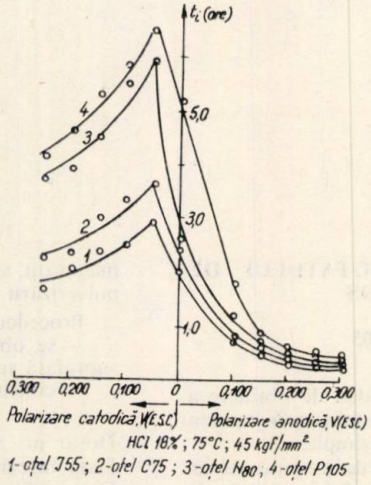


Fig. 6. Variația t_i — polarizare aplicată, pe oțelurile studiate.

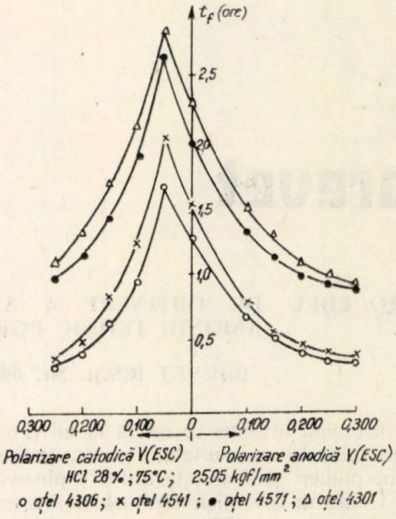


Fig. 7. Variația t_f — polarizare aplicată, pe oțelurile studiate.

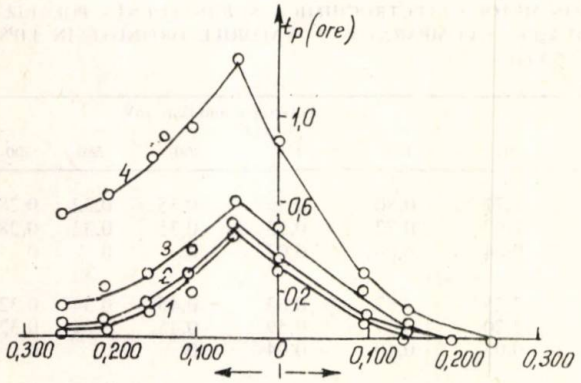


Fig. 8. Variația t_p — polarizare aplicată, pe oțelurile studiate.

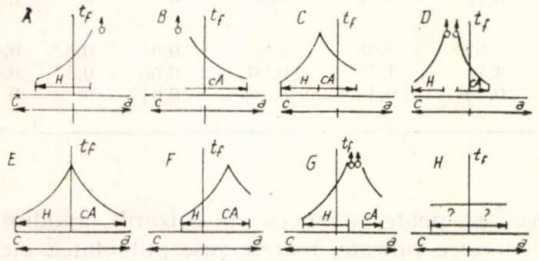


Fig. 9. Aspectul curbelor t_f — polarizare, obținut în studiile lui B h a t t și P h e l p s [1].

de dizolvare anodică (CA — din figura 9) și de fragilizare prin hidrogen (H — din figura 9).

De remarcat totuși din aspectul acestor curbe că, efectul dizolvării anodice este mai important decît procesul catodic de fragilizare prin hidrogen, în procesul total de fracturare a acestor oțeluri. Aceasta se explică prin aceea că, polarizarea anodică reduce substanțial timpul de fracturare atît la valori mici cît mai ales la valori mari, în timp ce polarizarea catodică reduce timpul de fracturare numai la valori mai ridicate. Deci, polarizarea anodică menține fisurarea oțelurilor în timp ce polarizarea catodică menține această fisurare numai la valori ridicate.

Concluzii

Controlul mixt al procesului de fracturare (dizolvare anodică + fragilizare prin hidrogen) explică valorile mai mari obținute pentru timpul de fracturare prin metoda electrochimică (la $E_a = E_c$) față de valorile t_f obținute din trasarea curbelor potențial-timp sau în determinările clasice de timp de fracturare. Acest fapt mai explică pe de altă parte că metoda electrochimică elaborată de S u z u k i ca o metodă rapidă de studiu a coroziunii fisurante sub tensiune, este o metodă accelerată numai cînd procesul de fracturare este rezultatul unui singur proces de fisurare (dizolvare anodică sau fragilizare prin hidrogen) și cînd mediul corosiv creează o mare susceptibilitate la fracturare a aliajului supus coroziunii fisurante sub tensiune.

Studiile efectuate prin metoda electrochimică asupra influenței polarizării asupra timpului de fracturare a oțelurilor supuse coroziunii fisurante sub tensiune au avantajul cunoașterii mecanismului de fisurare a acestora, adică fie prin dizolvare anodică, fie prin fragilizare prin hidrogen, fie ca un rezultat al conlucrării celor două procese.

Bibliografie

1. BHATT, H. J. și PHELPS, E.H., 3rd Intern. Cong. Met. Corrosion, Moscow, 1966, p. 16.
2. SUZUKI, T. și KITAMURA, Y., Corrosion **28**, nr. 1, 1972, p. 1.
3. SUZUKI, T., YAMABE, M. și KITAMURA, Y., Corrosion **29**, nr. 2, 1973, p. 70.
4. POPA, M. V., Rev. Chim., 29, nr. 6, 1 1978, p. 569
5. POPA, M. V., Rev. Chim., **27**, nr. 7, 1976, p. 603.

* * *

brevet

PROCEDEU DE OBȚINERE A AZOTATULUI DE AMONIU TEHNIC POROS

BREVET R.S.R. Nr. 64105

Prezenta invenție se referă la un procedeu de obținere a azotatului de amoniu tehnic poros, destinat fabricării explozivilor minieri și a amestecurilor explozive simple.

Conform invenției, topitura de azotat de amoniu cu un conținut de 1 — 2% apă și un adaos de 0,5% azotat de magneziu, soluție cu o concentrație de 40 — 50%, se supune pulverizării la temperatura de 90 — 150°C.

Procedeul prezintă următoarele avantaje:

— se obține un produs cu capacitate de absorbție și cu suprafață specifică mare;

— consum de energie mic.

Dosar nr. 81 887
Data înregistrării: 04.04.1975
Data publicării: 20.03.1978
Int. Cl.²: C 01 C 1/18
Titular:
Combinatul chimic, Făgăraș.

ROMANIȚA DOBRE
IOSIF DRIMUȘ

Cromații și fosfații de ciclohexilamină utilizați ca inhibitori de coroziune

D.C. 620.197.6

The paper presents some experimental data concerning the testing of the inhibitory properties of cyclohexylamine and its salts of the phosphate and chromate type. The determinations have been made at several working concentrations, the gravimetric method being used for assessing the inhibitory properties. The inhibitory properties are comparatively presented as a function of the structure of the substance employed.

Inhibitorii de coroziune, în funcție de structura lor, se pot grupa în două mari categorii:

— substanțe de tip anorganic, în special din categoria bazelor și a sărurilor;

— substanțe de tip organic, din care mai importante sînt: aminele, sărurile de amine, nitroderivații, esteri ai acizilor organici și anorganici etc. [1, 2].

Compușii organici alifatici sau aromatici pot manifesta proprietăți inhibitoare cînd posedă în moleculă atomi cu [3—4]:

— una sau mai multe perechi de electroni de valență sau/și;

— una sau mai multe perechi de electroni slab legați;

În general, inhibitorii organici conțin: sulf bivalent, oxigen, azot trivalent, fosfor trivalent, centri de inhibiție puternic nesaturați și combinații între elementele arătate anterior.

Prin structura ei, ciclohexilamina, precum și cromații și fosfații de ciclohexilamină se încadrează în categoria inhibitorilor de coroziune [5—10].

Ciclohexilamina se obține industrial prin mai multe metode discutate pe larg într-o lucrare cu caracter monografic [11] și din care se amintește: hidrogenarea nitrobenzenului, a anilinei, a ciclohexanonei și a unui amestec de ciclohexanonă și ciclohexanol.

Cromații de amine au fost sintetizați în Cehoslovacia [12], ulterior apărînd diverse metodologii de obținere a acestor săruri de amine [13] ce conțin în moleculă grupa CrO_4 [14—16].

Fosfații de amine cunoscuți în literatură sînt în general rezultați în urma reacției dintre o amină liberă și acidul fosforic sau derivați ai acestuia [17—24].

Lucrarea își propune să compare proprietățile de protecție ale ciclohexilaminei cu cele prezentate de sărurile sale, care au în structură același cation de tip ciclohexilamoniu. Testările au fost executate în condiții de coroziune accelerate, utilizînd patru concentrații de inhibitor, și anume: 3, 5, 6 și 9 g/m³. După efectuarea testărilor în atmosferă corosivă creată într-o cameră de coroziune de tip Weiss, s-a ales un număr de substanțe care au prezentat eficiența cea mai ridicată, și acestea au fost testate utilizînd drept mediu agresiv apa. Concentrațiile de inhibitor la care s-a lucrat utilizînd drept mediu agresiv apa sînt de 3, 5, 6, 9, 30, 50, 60 și 90 g/m³, respectiv concentrațiile utilizate în camera de coroziune și concentrații de 10 ori mai mari.

Partea experimentală

1. *Aparatura utilizată și pregătirea probelor*

Metoda de lucru utilizată este cea de pierdere în greutate. Probele metalice sînt confecționate din OL 38, cu dimensiunile de $30\times30\times4$ mm și sînt șlefuite pînă la gradul de luciu oglindă. După această prelucrare mecanică, plăcuțele metalice se degresează în benzen, se usucă cu acetonă, după care se mențin în exicator timp de 24 ore [26].

Curățirea probelor metalice de produsul de coroziune s-a făcut prin metode chimice, folosind drept agent de curățire soluția apoasă de citrat de amoniu, cu o concentrație de 7,5% [25].

2. *Proprietățile de protecție ale inhibitorilor utilizați în atmosferă corosivă*

Proprietățile de protecție s-au determinat utilizîndu-se o cameră de coroziune de tip Weiss. Inhibitorii au fost introduși pe o sticlă de ceas sub formă de soluție (ciclohexilamina) sau pulbere (cromații și fosfații). Probele metalice au fost suspendate pe suporturi de sticlă prin intermediul unor cîrlige mobile din același material cu suporturile. S-au utilizat patru concentrații diferite de inhibitori, calculate în raport cu volumul liber al incintei camerei de coroziune. În camera de coroziune se pot realiza cicluri de 24 de ore cu următoarea repartiție a fondului de timp: 12 ore se mențin probele la o temperatură de 40 ± 2°C, 5 ore se mențin la o temperatură de 25 ± 2°C, restul timpului fiind utilizat pentru scăderea, respectiv creșterea temperaturii la valorile indicate. În tot timpul determinărilor umiditatea relativă în incinta camerei de coroziune este menținută la valori cuprinse între 95 și 100%.

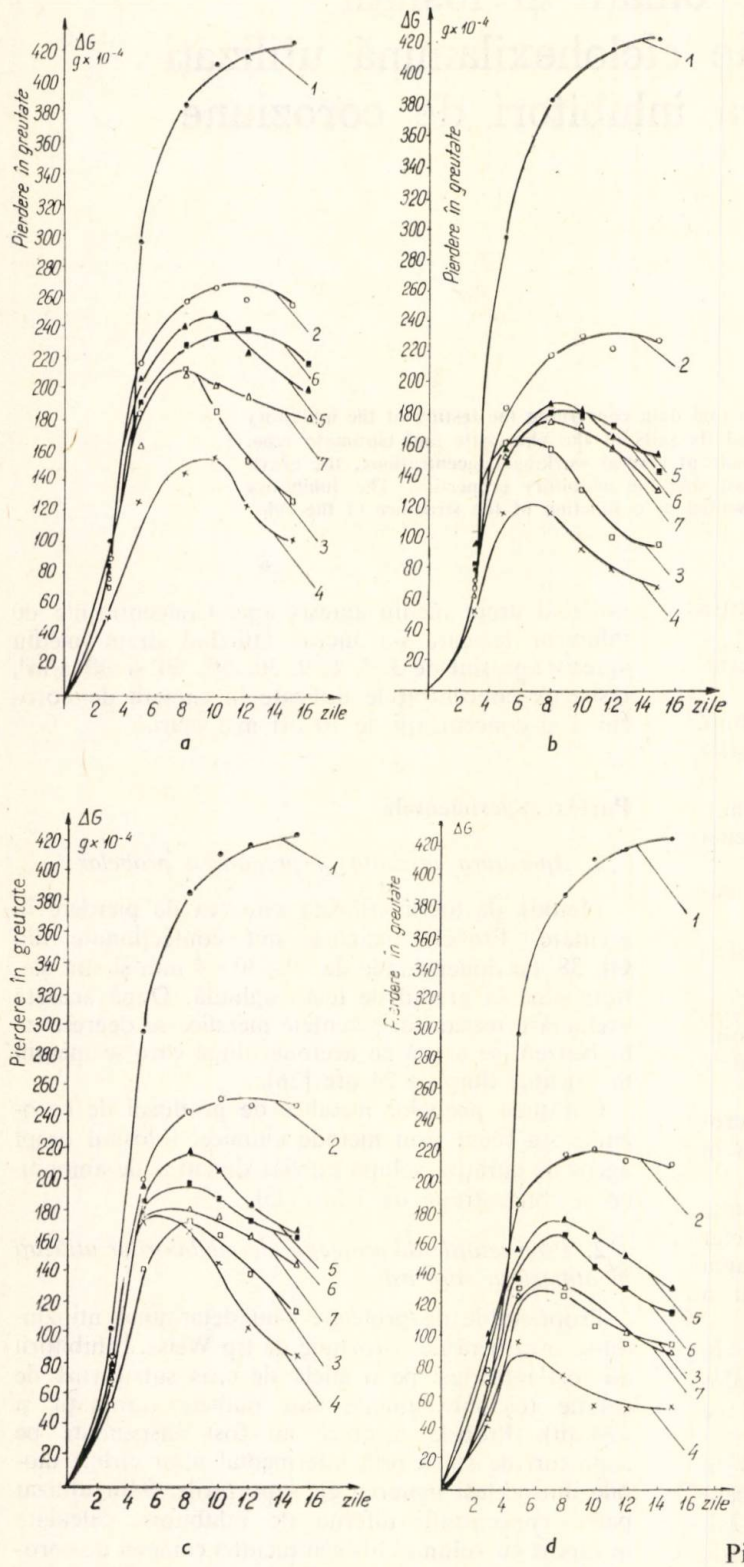


Fig. 1. Variaţia pierderii în greutate (ΔG) a probelor metalice în funcţie de timp, la o concentraţie variabilă a substanţelor inhibitoare utilizate în atmosferă corosivă:

a — concentraţia inhibitorului 3 g/m³; *b* — concentraţia inhibitorului 5 g/m³; *c* — concentraţia inhibitorului 6 g/m³; *d* — concentraţia inhibitorului 9 g/m³.
1 — martor;
2 — ciclohexilamină; *3* — cromat acid de ciclohexilamină; *4* — cromat neutru de ciclohexilamină; *5* — fosfat monobazic de ciclohexilamină; *6* — fosfat bibazic de ciclohexilamină; *7* — fosfat neutru de ciclohexilamină.

Tabelul 1

INDICELE GRAVIMETRIC DE COROZIUNE, PENETRAŢIA ŞI PROTECŢIA CALCULATE PENTRU SUBSTANŢELE TESTATE DUPĂ UN INTERVAL DE 15 ZILE DE ACŢIUNE A ACESTORA ÎN ATMOSFERĂ COROSIVĂ

Tipul substanţei	Concentraţia, g/m³	Indicele gravimetric, K, g/m² zi	Protecţia, P, %	Penetraţia, p, mm/an
Ciclohexilamină	3	0,94	40,8	0,04512
Cromat acid de ciclohexilamină	3	0,38	59,4	0,01824
Cromat neutru de ciclohexilamină	3	0,47	70,0	0,02256
Fosfat monobazic de ciclohexilamină	3	0,73	53,4	0,03504
Fosfat bibazic de ciclohexilamină	3	0,80	51,0	0,03840
Fosfat neutru de ciclohexilamină	3	0,73	53,4	0,03504
Ciclohexilamină	5	0,91	42,3	0,04368
Cromat acid de ciclohexilamină	5	0,35	78,0	0,01680
Cromat neutru de ciclohexilamină	5	0,31	80,0	0,01488
Fosfat monobazic de ciclohexilamină	5	0,61	60,4	0,02928
Fosfat bibazic de ciclohexilamină	5	0,60	62,1	0,02880
Fosfat neutru de ciclohexilamină	5	0,53	66,4	0,02544
Ciclohexilamină	6	0,85	46,0	0,04080
Cromat acid de ciclohexilamină	6	0,29	81,0	0,01392
Cromat neutru de ciclohexilamină	6	0,15	86,2	0,00720
Fosfat monobazic de ciclohexilamină	6	0,57	62,0	0,02736
Fosfat bibazic de ciclohexilamină	6	0,53	66,0	0,02544
Fosfat neutru de ciclohexilamină	6	0,48	68,0	0,02304
Ciclohexilamină	9	0,79	50,0	0,03792
Cromat acid de ciclohexilamină	9	0,17	89,8	0,00816
Cromat neutru de ciclohexilamină	9	0,09	94,0	0,00432
Fosfat monobazic de ciclohexilamină	9	0,48	68,0	0,02304
Fosfat bibazic de ciclohexilamină	9	0,38	75,4	0,01824
Fosfat neutru de ciclohexilamină	9	0,33	79,4	0,01584

Pierderile de greutate ale probelor la diferite intervale de timp sînt prezentate în figurile 1, *a*—*d*. Din datele privind pierderea în greutate s-au calculat ceilalţi indicatori, respectiv indicele gravimetric de coroziune K, g/m² zi, indicele de penetraţie, p, mm/an, şi eficienţa, exprimată procentual, Calculul acestor indicatori s-a efectuat pentru toate intervalele de timp la care s-au efectuat testările, în tabelul 1 fiind prezentaţi aceşti indicatori după un interval de 15 zile de acţiune a inhibitorilor testaţi.

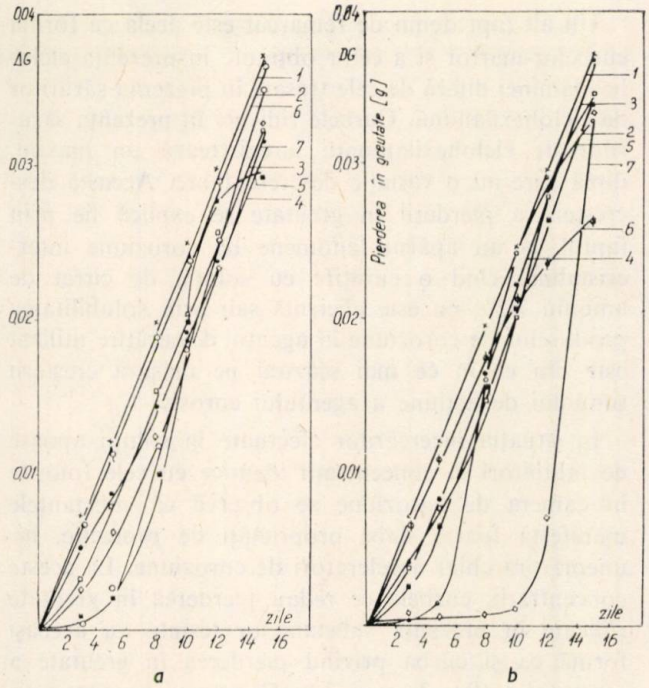


Fig. 2 Variația pierderii în greutate în funcție de timp a probelor metalice introduse în soluții apoase de inhibitori cu diferite concentrații:

a — concentrația inhibitorului 3 g/m³ (curbele *2—4*) și 5 g/m³ (curbele *5—7*); *b* — concentrația inhibitorului 6 g/m³ (curbele *2—4*) și 9 g/m³ (curbele *5—7*).
1 — martor; *2,5* — ciclohexilamină; *3,6* — cromat de ciclohexilamină; *4,7* — fosfat de ciclohexilamină.

3. *Proprietățile de protecție ale inhibitorilor utilizați în soluții apoase*

Dintre toți inhibitorii testați în camera de coroziune s-au ales aceia care au prezentat eficiența cea mai ridicată, respectiv cromații și fosfații de ciclohexilamină. Testările în soluții apoase pentru cromații și fosfații neutri s-au făcut comparativ cu ciclohexilamina, pentru a se putea urmări cum influențează structura chimică asupra eficienței inhibitorului utilizat. Inhibitorii testați au fost folosiți la 8 concentrații de lucru, și anume: 3, 5, 6 și 9 g/m³, respectiv concentrații similare cu cele utilizate în camera de coroziune și la concentrații de 10 ori mai active, respectiv de 30, 50, 60 și 90 g/m³. Probele metalice cu aceleași caracteristici ca și cele utilizate pentru determinări în atmosfere corosive au fost introduse în fiole, care s-au umplut cu 100 cm³ soluție de inhibitor preparată în apă la concentrațiile indicate.

Probele metalice au fost suspendate în această soluție prin intermediul unor cîrlige de sticlă.

Pierderea în greutate a probelor metalice introduse în soluții apoase de inhibitori cu concentrația de 3, 5, 6 și 9 g/m³ sînt indicate în figura 2, *a* și *b* iar pierderea în greutate a probelor metalice introduse în soluții apoase cu concentrațiile de 30, 50, 60 și 90 g/m³ este indicată în figura 3, a și b. Indicatorii derivați din datele privind pierderea în greutate, respectiv indicele gravimetric de coroziune, penetrația și eficiența, au fost calculați pentru toate intervalele de timp la care s-au efectuat testările. Datele obținute pentru un interval de 15 zile de acțiune a inhibitorilor se găsesc înscrise în tabelul 2.

4. *Interpretarea datelor experimentale*

Datele experimentale obținute în atmosfera corosivă ne arată că protecția asigurată de diverșii inhibitori crește odată cu mărirea concentrației substanței utilizate. Datele experimentale obținute pentru substanțele testate în atmosferă corosivă permit să se facă o comparație între eficiența inhibitoare a unor compuși în funcție de structura chimică a acestora. O primă constatare legată de testările efectuate arată că amina liberă manifestă, la toate concentrațiile de lucru utilizate, o putere de protecție mult mai scăzută decît sărurile care conțin în structura lor un radical de tip ciclohexilamoniu. Acest lucru se datorește faptului că amina liberă, prin electronii neparticipanți de la atomul de azot, se adsoarbe mai greu pe suprafața metalică, care datorită benzii electronice de conducție manifestă efect respingător de electroni. Sărurile de ciclohexilamoniu, datorită prezenței cationului în structura lor, se adsorb mult mai ușor pe suprafața metalică și din acest motiv ele asigură o protecție anticorosivă superioară aminei (curbele *2*, comparate cu curbele *3—7* din figurile 1, *a—d*, care indică pierderea în greutate).

În toate cazurile studiate se observă că anionul cromat manifestă proprietăți de protecție superioare anionului fosfat; în unele cazuri, la concentrații de 9 g/m³ apar chiar diferențe în ceea ce privește protecția realizate de anionul cromat, comparativ cu anionul fosfat, de circa 15%. Acest fenomen se explică, atît prin structura diferită electronică a celor doi anioni, cît și prin caracteristicile lor chimice. Anionul cromat manifestă un caracter oxidant remarcabil, și datorită acestui fapt — asigură o protecție supe-

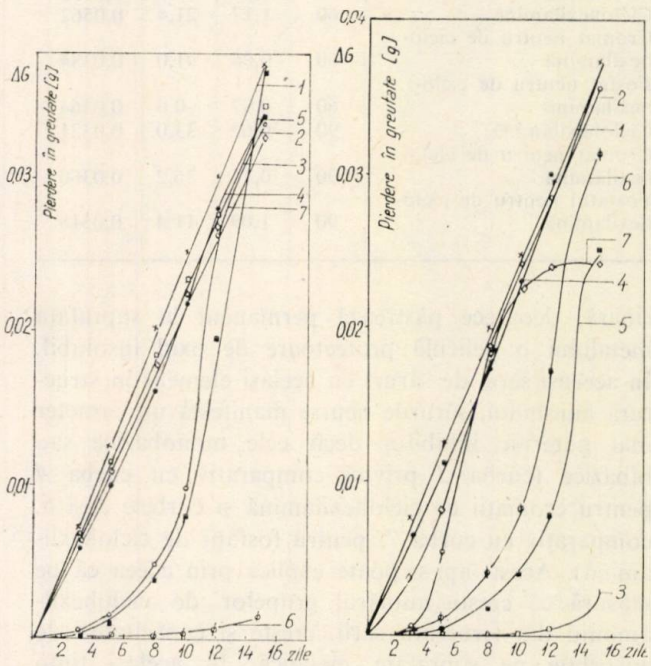


Fig. 3. Variația pierderii în greutate în funcție de timp a probelor metalice introduse în soluții apoase de inhibitori cu diferite concentrații:

a — concentrația inhibitorului 30 g/m³ (curbele *2—4*) și 50 g/m³ (curbele *5—7*); *b* — concentrația inhibitorului 60 g/m³ (curbele *2—4*) și 90 g/m³ (curbele *5—7*);
1—martor; *2,5*—ciclohexilamină; *3,6*—cromat de ciclohexilamină; *4,7* — fosfat de ciclohexilamină.

Tabelul 2

INDICELE GRAVIMETRIC DE COROZIUNE, PENETRAȚIA, ȘI PROTECȚIA CALCULATE PENTRU SUBSTANȚELE TESTATE DUPĂ UN INTERVAL DE 15 ZILE DE ACȚIUNE A INHIBITORILOR ÎN SOLUȚII APOASE LA DIFERITE CONCENTRAȚII

Tipul substanței	Concentrația, g/m³	Indicele gravimetric, K, g/m² zi	Protecția, P, %	Penetrați, p, mm/an
Ciclohexilamina	3	0,95	5,60	0,0455
Cromat neutru de ciclohexilamină	3	1,09	10,5	0,0523
Fosfat neutru de ciclohexilamină	3	0,82	15,0	0,0393
Ciclohexilamină	5	1,17	1,8	0,0562
Cromat neutru de ciclohexilamină	5	0,95	1,4	0,0446
Fosfat neutru de ciclohexilamină	5	0,78	12,0	0,0367
Ciclohexilamină	6	0,86	10,7	0,0414
Cromat neutru de ciclohexilamină	6	0,90	8,3	0,0432
Fosfat neutru de ciclohexilamină	6	0,93	8,4	0,0446
Ciclohexilamină	9	1,15	11,8	0,0552
Cromat neutru de ciclohexilamină	9	1,25	29,0	0,0600
Fosfat neutru de ciclohexilamină	9	1,06	10,7	0,0560
Ciclohexilamină	30	1,05	10,0	0,0508
Cromat de ciclohexilamină	30	1,21	28,9	0,0587
Fosfat neutru de ciclohexilamină	30	0,88	8,9	0,0422
Ciclohexilamină	50	0,96	12,8	0,0460
Cromat neutru de ciclohexilamină	50	0,06	95,2	0,0021
Fosfat neutru de ciclohexilamină	50	0,88	8,5	0,0422
Ciclohexilamină	60	1,17	21,4	0,0562
Cromat neutru de ciclohexilamină	60	0,08	91,0	0,0384
Fosfat neutru de ciclohexilamină	60	0,97	0,0	0,0464
Ciclohexilamină	90	0,65	33,0	0,0321
Cromat neutru de ciclohexilamină	90	0,75	36,2	0,0360
Fosfatul neutru de ciclohexilamină	90	1,09	11,4	0,0518

rioară, deoarece păstrează permanent la suprafața metalului o peliculă protectoare de oxid insolubil. În aceeași serie de săruri cu același element în structura anionului, sărurile neutre manifestă un caracter mai puternic inhibitor decît cele monobazice sau bibazice (curba *3* privită comparativ cu curba *4* pentru cromații de ciclohexilamină și curbele *5* și *6*, comparativ cu curba *7*, pentru fosfații de ciclohexilamină). Acest fapt se poate explica prin aceea că pe măsură ce crește numărul grupelor de ciclohexilamoniu din structura sării, crește și capacitatea de adsorbție pe suprafața metalică. În același timp numărul mai mare de grupe de tip ciclohexilamoniu asigură realizarea unui strat de acoperire mai compact, cu atît mai mult, cu cît modalitatea de adsorbție a acestor grupe de ciclohexilamoniu este de tipul catenă verticală [4].

Un alt fapt demn de remarcat este acela că forma curbelor-martor și a celor obținute în prezența ciclohexilaminei diferă de cele trasate în prezența sărurilor de ciclohexilamină. Curbele ridicate în prezența sărurilor de ciclohexilamoniu înregistrează un maxim, după care au o variație descrescătoare. Această descreștere a pierderii în greutate se explică fie prin faptul că au apărut fenomene de coroziune intercristalină, cînd o curățire cu soluția de citrat de amoniu 7,5% nu este eficientă sau prin solubilitatea produselor de coroziune în agentul de curățire utilizat este din ce în ce mai scăzută pe măsura creșterii timpului de acțiune a agentului corosiv.

În situația încercărilor efectuate în soluții apoase de inhibitori la concentrații identice cu cele folosite în camera de coroziune se observă că substanțele manifestă foarte slabe proprietăți de protecție, iar uneori sînt chiar acceleratori de coroziune. La aceste concentrații, curbele ce redau pierderea în greutate ridicate în prezența substanțelor testate au aceeași formă ca și curba privind pierderea în greutate a martorului (fig. 2, a și b). Creșterea concentrației de inhibitori în mediul lichid determină o creștere a eficienței acestora (tabelul 2); totuși valorile obținute sînt cu mult sub nivelul valoric ce trebuie atins de o substanță pentru a putea fi utilizată ca inhibitor de coroziune.

În cazul utilizării unor soluții apoase de inhibitori cu concentrații de 10 ori mai mari decît cele anterioare, respectiv de 30, 50, 60 și 90 g/m³, se observă că valorile protecției sînt asemănătoare celor obținute în atmosfere corosive. Se observă, de asemenea, că proprietățile de protecție variază proporțional cu creșterea inhibitorilor utilizați. În toate determinările executate se remarcă faptul că soluțiile de săruri ale ciclohexilaminei sînt inhibitori mai eficienți decît aminele, așa cum se obținea și în cazul testărilor efectuate în camerele de coroziune. Dintre cei doi anioni testați, se observă că cromatul asigură o protecție mai intensă decît fosfatul, deci la această concentrație apare efectul oxidant și pasivator al ionului cromat întîlnit și în cazul coroziunii atmosferice.

Concluzii

În urma testărilor efectuate cu substanțele inhibitoare de coroziune din clasa ciclohexilaminei, respectiv amina și sărurile de tip cromați și fosfați, se pot desprinde următoarele idei:

— eficiența tuturor substanțelor testate crește odată cu mărirea concentrației utilizate;

— amina liberă manifestă o eficiență mai scăzută decît sărurile sale, indiferent de structura anionului acestora;

— cromații de ciclohexilamină realizează o eficiență superioară fosfaților de ciclohexilamină;

— sărurile neutre, indiferent de natura anionului din structura acestora, au o eficienţă mai ridicată decît sărurile mono- sau bibazice, capacitatea de protecţie fiind o mărime direct proporţională cu valenţa anionului discutat;

— substanţele încercate manifestă proprietăţi de protecţie atît în atmosferă agresivă realizată în camera de coroziune, cît şi la utilizarea lor în soluţii apoase, cu condiţia să fie redate la concentraţii de 10 ori mai mari faţă de situaţia cînd se folosesc în atmosferă agresivă;

— în toate cazurile testate cromatul de ciclohexilamină manifestă cele mai remarcabile proprietăţi de inhibare a coroziunii.

Bibliografie

1. MANTOVANI, G., Corrosion et Anticorrosion, **6**, nr. 7—8, 1958. p. 258.
2. AGARWALA, A. S. şi TRIPATHI, K. C., Werkstoffe und Korrosion, nr. 1, 1967, p. 15.
3. AKSTINAT, M. H., Werkstoffe und Korrosion, **21**, nr. 4, 1970, p. 170.
4. SCHWABE, C., Farbe Lack, 1976 nr. 10, 1970, p. 988.
5. WAXTER, A., SKAY, T. şi STILMAN, N., Corrosion, **7**, nr. 9, 1951, p. 284.
6. STROUD, E. G. şi VERNON, W. H., J. Appl. Chem., **2**, nr. 3, 1953, p. 166.
7. ROSENFELD, I. L., PERSIANTSEVA V-P., Zhur. priklad. Khim., nr. 10, 1961. p. 2239.
8. WORMWELL, F. şi MERCER, A. D., J. Appl. Chem., nr. 2, nr. 3, 1952, p. 150.
9. LUKONINA, I. T., JIGALOVA, A. K. şi ROSENFELD, I. L., Zavodskaya Lab. **22**, nr. 16, 1956, p. 1463.
10. BACKER, R. H., Ind. Eng. Chem., **46**, nr. 12, 1954. p. 2592.
11. DRIMUŞ, I. şi DOBRE, R., Rev. Chim. (Bucureşti), **24**, nr. 2, 1973, p. 93.
12. ZAWADSKI, J., Chemik, **25**, nr. 1, 1972, p. 20.
13. * * * Brevet R.S.R. nr. 76515, 1977.
14. GUYOTTE, M., Corrosion et Anticorrosion, **16**, nr. 6, 1969, p. 182.
15. * * * Brevet S.U.A. nr. 3382031, 1967.
16. * * * Brevet S.U.A. nr. 3397152, 1968.
17. * * * Brevet R.F.G. nr. 860055, 1957.
18. * * * Brevet U.R.S.S. nr. 114260, 1958.
19. KUHU, M., Deutsche Farben Zeitschrift, **25**, nr. 6—8, 1971, p. 257.
20. * * * Brevet R.F.G. nr. 1253010, 1967.
21. * * * Mater. Prot. Performance, **11**, nr. 6, 1972, p. 39.
22. * * * Brevet S.U.A. nr. 3654170, 1970.
23. * * * Brevet S.U.A. nr. 3705005, 1972.
24. * * * Brevet S.U.A. nr. 3661785, 1972.
25. RANEY, M. W. Corrosion Inhibitors Manufactures and Tehnology, 1976, p. 86.
26. * * * STAS 7294-65 şi 6976-67, Standarde generale grupa U 25.

* * *

recenzie

*** : Absorbtion Spectra in the Infrared Region. Volume 4. **Spectrele de absorbţie în infraroşu.** Volumul 4. Editat de L. Láng în colaborare cu S. Holly şi P. Sohár. Ed. Akadémiai Kiadó, Budapesta, 1978, 319 pag.

Continuînd seria de volume care prezintă spectrele în infraroşu ale unor compuşi organici, editura Akadémiai Kiadó publică al IV-lea volum din seria: „Absorbtion in the Infrared Region", editat de L. Láng şi colaboratorii S. Holly şi P. Sohár.

Asemănător volumelor anterioare, lucrarea, un atlas de spectre propriu-zis, cuprinde reproducerea detaliată a unui număr de peste 300 de spectre IR ale unor compuşi organici, care au fost izolaţi sau sintetizaţi recent. Lucrarea este de mare utilitate pentru chimişti, ea constituind un ajutor preţios pentru identificarea unui spectru necunoscut, deoarece, pentru fiecare substanţă în parte, sînt trecute şi o serie de constante fizice ca: puncte de topire sau fierbere, indici de refracţie. Sînt menţionate, de asemenea, formula brută şi structurală, masa moleculară a substanţei, precum şi condiţiile concrete de lucru: modul de prelucrare a probei, concentraţia acesteia, grosimea stratului, aparatura utilizată.

Spectrele sînt înregistrate în domeniul 400—4000 cm^{-1}. Volumul este redactat în limba engleză şi este completat de un index de subiecte, un index de formule şi unul de autori. Conceput în această manieră, el este deosebit de util atît în rezolvarea problemelor de structură a compuşilor organici, cît şi a problemelor cu caracter analitic.

Lucrarea se adresează în egală măsură chimiştilor organicieni şi biochimiştilor din laboratoarele de cercetare şi din industrie şi în special celor ce lucrează în domeniul petrochimiei sau al sintezei de medicamente.

MARIANA IONESCU

SIMONA BĂDILESCU
VOICA TĂLPUȘ
RODICA RACOTĂ

Constante de disociere ale unor hidroxi-*s*-triazine

D.C. 543.42.062:547.874

Dissociation constants of 2-hydroxy-4-ethyl-amino-6-isopropylamino-1,3,5-triazine have been determined spectrophotometrically. The ultraviolet spectra and the structure of the neutral and ionic forms were determined and discussed. A method for the determination of hydroxytriazines in some technical pesticides was tested.

Pe baza valorilor căldurii de formare H u g h e s [1] a arătat că, acidul cianuric și compușii *s*-triazinici înrudiți se găsesc în stare solidă și soluție neutră, mai ales sub forma tautomeră „carbonil". De asemenea spectrele de absorbție în infraroșu ale amelinei și amelidei solide indică prezența grupelor carbonil [2]. Calculul căldurii de formare din datele lui P a u l i n g [3] arată că forma „carbonil" are căldura de formare cu 10 kcal/mol mai mare decît forma „hidroxi". Spectrele în infraroșu [4] ale hidroxiderivaților erbicidelor *s*-triazinice cunoscute sub denumirea de Atrazin (2-clor-4-etilamino-6-izopropilamino-1,3,5-triazina) și Simazin (2-clor-4,6-bis-etilamino-1,3,5-triazina) arată că și acești compuși se găsesc în stare solidă și în soluție neutră sub forma „carbonil" ($\nu_{C=O}$ = 1690 cm^{-1}). În soluție puternic acidă și alcalină se formează cationul, respectiv anionul corespunzător formei „hidroxi".

În această lucrare s-au determinat valorile pK_a ale 2-hidroxi-4-etilamino-6-izopropilamino—1,3,5-triazinei și 2-hidroxi-4,6-bis-etilamino-1,3,5-triazinei prin metoda spectroscopiei în UV și s-a studiat structura moleculelor neutre și a speciilor ionice.

Partea experimentală

Determinarea valorilor pK_a s-a făcut prin metoda spectrofotometrică clasică [5,6] utilizînd un spectrofotometru Unicam SP 700C. Spectrele speciilor cationice și respectiv anionice s-au obținut înregistrînd spectrul soluției obținute prin dizolvarea compusului într-o soluție de HC1N/200 (pH = 2,5) și respectiv într-o soluție KOH 0,02N (pH = 12). Lungimile de undă analitice s-au ales ținînd cont de diferența maximă dintre absorbanța diferitelor specii (fig. 1 și fig. 2). Soluțiile conținînd compușii parțial ionizați s-au obținut prin tamponare cu soluții-tampon adecvate. Formulele utilizate pentru calculul valorilor pK_a sînt date în tabelele 1 și 2.

Rezultate și discuții

Datele experimentale utilizate în calculul valorilor pK_a sînt prezentate în tabelele 1 și 2. În aceste tabele, d_1 și d_M reprezintă extincția ionului (ionizare totală) și respectiv a moleculei neutre, măsurate la lungimea de undă analitică indicată în figurile 1 și 2, iar d

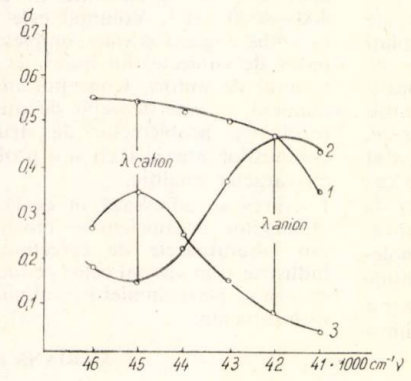


Fig. 1. Spectrul de absorbție în UV al 2-hidroxi-4-etilamino-6-izopropilamino-1,3,5-triazinei:
1 — pH = 7,0; *2* — pH = 2,5; *3* — pH = 12,0.

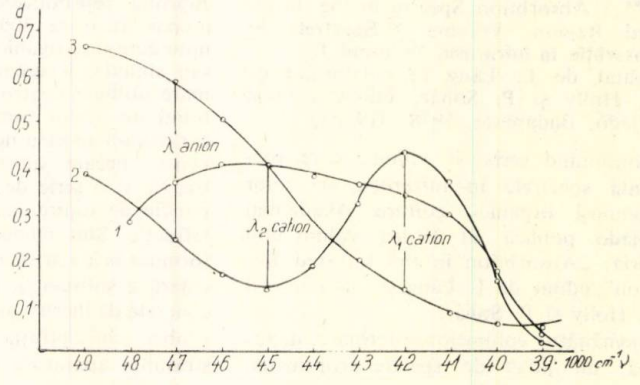


Fig. 2. Spectrul de absorbție în UV al 2-hidroxi-4,6-bis-etilamino-1,3,5-triazinei:
1 — pH = 7,0; *2* — pH = 2,5; *3* — pH — 11,0.

Tabelul 1

DETERMINAREA VALORII pK_a A 2-HIDROXI-4-ETILAMINO-6-IZOPROPILAMINO-1,3,5-TRIAZINEI

pH	d	$d - d_1$	$d_M - d$	$\frac{d_M - d}{d - d_1}$	$\log \frac{d_M - d}{d - d_1}$	pK_a	
9,50	0,398	0,317	4,46	1,46	0,649	10,15	$\lambda_{anion} = 42\,000\ cm^{-1}$
9,62	0,382	0,301	0,087	3,46	0,539	10,16	$d_M = 0,469$
10,00	0,357	0,276	0,122	2,26	0,354	10,35	
10,20	0,323	0,242	0,146	1,52	0,181	10,28	$pK_a = pH + \log \frac{d_1 - d}{d - d_M}$
10,40	0,276	0,195	0,193	1,01	0,004	10,40	
10,50	0,244	0,163	0,225	0,72	1,857	10,36	$pK_a = pH \pm 0,095$
4,60	0,218	0,071	0,320	4,50	0,653	5,25	$\lambda_{cation} = 45\,000\ cm^{-1}$
4,80	0,268	0,121	0,270	2,23	0,348	5,14	$d_M = 0,538$
5,10	0,314	0,167	0,224	1,34	0,127	5,22	
5,20	0,301	0,154	0,237	1,53	0,184	5,38	$pK_a = pH + \log \frac{d_M - d}{d - d_1}$
5,35	0,387	0,240	0,151	0,62	1,792	5,15	
5,50	0,416	0,269	0,122	0,45	1,653	5,16	$pK_a = 5,21 \pm 0,09$

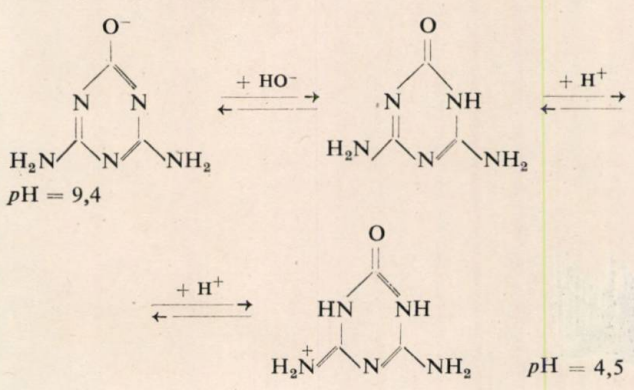
Tabelul 2

DETERMINAREA VALORII pK_a A 2-HIDROXI-4,6-BIS-ETILAMINO-1,3,5-TRIAZINEI

pH	d	$d - d_1$	$d_M - d$	$\frac{d_M - d}{d - d_1}$	$\log \frac{d_M - d}{d - d_1}$	pK_a	
4,2	0,149	0,018	0,260	14,40	1,158	5,35	$\lambda_{cation} = 45\,000\ cm^{-1}$
4,6	0,215	0,084	0,194	2,30	0,361	4,96	$d_M = 0,409$
4,8	0,194	0,063	0,215	3,41	0,532	5,33	$d_1 = 0,131$
5,3	0,301	0,170	0,108	0,58	1,763	5,07	
5,7	0,319	0,188	0,09	0,47	1,672	5,37	$pK_a = pH + \log \frac{d_M - d}{d - d_1}$
							$pK_a = 5,18 \pm 0,17$
9,5	0,444	0,125	0,035	3,57	0,55	10,05	$\lambda_{anion} = 47\,000\ cm^{-1}$
9,6	0,456	0,113	0,047	2,40	0,38	9,98	$d_M = 0,409$
9,7	0,456	0,113	0,047	2,40	0,38	10,08	$d_1 = 0,569$
9,8	0,456	0,113	0,047	2,40	0,38	10,18	
10,0	0,482	0,087	0,073	1,19	0,07	10,07	$pK_a = pH + \log \frac{d_1 - d}{d - d_M}$
10,2	0,495	0,074	0,086	0,86	1,934	10,14	
10,4	0,538	0,031	0,129	0,25	1,318	9,80	$pK_a = 10,04 \pm 0,11$

extincția măsurată la soluțiile tamponate (ionizare parțială). În tabelul 3 sînt date numerele de undă corespunzătoare maximelor de absorbție proprii diferitelor specii, precum și valorile pK_a obținute. Pentru comparație, în acest tabel s-au trecut și date de literatură referitoare la amelină.

Echilibrele acido-bazice pentru cei trei compuși studiați se pot reprezenta astfel:

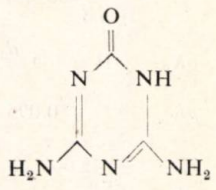
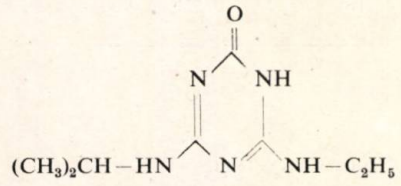
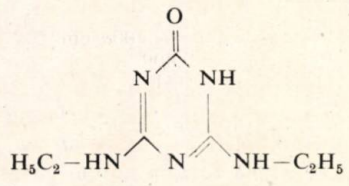


Datele spectrale precum și constantele de aciditate ale compușilor triazinici studiați sînt redate în tabelul 3. Se observă din acest tabel că în cazul moleculei neutre absorbția cea mai mare o prezintă hidroxiderivatul atrazinic ($\varepsilon = 22\,000$ față de 16 300 la hidroxiderivatul simazinic și de numai 7650 la amelină) probabil datorită efectului de hiperconjugare al grupărilor alchil. Acest efect, mărind densitatea electronică la atomii de azot din ciclu ar trebui să mărească în consecință și constantele de bazicitate. În realitate, se constată o descreștere a bazicității în seria studiată ceea ce se explică probabil prin influența grupelor alchil asupra ponderii diferitelor structuri tautomere posibile [6,7].

Acest studiu a dus și la elaborarea unei metode de dozare a hidroxiderivatului *s*-triazinic în prezența clortriazinei corespunzătoare. Proba se dizolvă în cloroform, se separă prin filtrare partea insolubilă (hidroxiderivatul) care apoi se dizolvă într-o soluție

. **Tabelul 3**

DATE SPECTRALE ŞI VALORI pK_a

Compusul		$\tilde{\nu}$ cm^{-1}	ε mol^{-1}l·cm^{-1}	pK_a	K_a
	cation	43 000	20 300	4,5	$7,9 \cdot 10^{-5}$
	moleculă neutră	43 480	7 650		
	anion	43 480	3 580	9,4	$3,98 \cdot 10^{-10}$
	cation	41 600	19 280	5,21	$6,16 \cdot 10^{-6}$
	moleculă neutră	46 000	22 080		
	anion	45 000	13 880	10,28	$5,24 \cdot 10^{-11}$
	cation	42 000	17 200	5,18	$6,61 \cdot 10^{-6}$
	moleculă neutră	47 000	16 800		
	anion	47 000	22 700	10,04	$9,13 \cdot 10^{-11}$

diluată de acid sulfuric (pH = 2,5). Soluţia obţinută se diluează după necesitate şi apoi hidroxiderivatul triazinic se dozează la numărul de undă al maximului corespunzător cationului (41 600 cm^{-1}). Prin această metodă, dintr-un amestec de clortriazină şi hidroxiderivat *s*-triazinic, acesta din urmă se regăseşte cu o precizie de 2%.

Bibliografie

1. HUGHES, E. H. J. Amer. Chem. Soc., **63**, 1941, p. 1737.
2. HIRT, R. C. şi SCHMITT, R. G. Spectrochim. Acta, **12**, 1958, p. 127.
3. PAULING, L. The Nature of Chemical Bond, Oxford Univ. Press, 1940, p. 53.
4. ALBERT, A. şi SARGENT, E. Konstant ionizatsii kislot i osnovanii, Khimiya, Moskova 1964, p. 64.
5. BERNSHTAIN, I. YA. şi KAMINSKII, L. YU. Spektrofotometricheskii analiz v organicheskoi khimii ,,Khimiya, Leningrad, 1975, p. 150.
6. ROGINSKAYA, T. N. şi FINKEL'SHTAIN, A.I. Zhurnal Fizicheskoi Khimii, **45**, 1971, p. 1609.
7. FINKEL'SHTAIN, A. I. şi ROGINSKAYA, T. N. Zhurnal Fizicheskoi Khimii, **45**, 1971, p. 197.

IOAN SÂRGHIE
ANIȘOARA BOLD

Parametrii de activare privind cinetica extracției fierului cu ß-dicetone

D.C. 66.061.3:546.72

The activation parameters of the extraction process have been calculated on the basis of the experimental data obtained concerning the kinetics of iron extraction with β-dicetones in carbon tetrachloride at various temperatures of the system. In the case of iron extraction with tenoiltrifluoroacetone the thermodynamic parameters are indipendent of the *p*H of the aqueous phase.

În majoritatea cazurilor, echilibrele de extracție se stabilesc repede. Echilibrele de extracție ale asocierilor ionice se stabilesc în cîteva minute. Se stabilesc repede echilibrele și în cazul extracției chelaților. Se cunosc însă cazuri în cadrul sistemelor de extracție a chelaților cînd echilibrul se stabilește lent.

Materialul faptic cu privire la viteza de extracție a chelaților este destul de bogat, dar studii mai aprofundate privind cinetica proceselor de extracție a unor chelați sînt relativ puține [1—4].

Cinetica proceselor de extracție este influențată de o serie de factori cum ar fi: concentrația metalului și a reactivului, *p*H-ul fazei apoase, viteza de amestecare a fazelor, temperatura sistemului, compoziția fazei apoase, natura solventului etc.

Viteza de extracție depinde de viteza reacțiilor care au loc în sistem, în particular de viteza formării compușilor ce se extrag și de viteza de transfer de masă.

Dacă se consideră că stadiul cel mai lent al extracției îl constituie formarea complexului extractibil, pentru viteza de extracție se poate scrie expresia [5]:

$$v = k^*[M^{n+}][R^-]^n = k^*[M^{n+}]\left\{\frac{K_r\,[HR]_o}{K_{HR}\,[H^+]}\right\}^n \qquad (1)$$

unde k^* reprezintă o constantă ce caracterizează natura complexului extractibil. Semnificația celorlalte mărimi din ecuația (1) rezultă din următoarele echilibre ce caracterizează procesul de extracție a chelaților:

a) disocierea reactivului *HR* cu formarea anionului activ al chelatului:

$$HR \rightleftarrows R^- + H^+ \qquad K_r = [R^-]\,[H^+]/[HR] \qquad (2)$$

b) repartiția reactivului:

$$HR \rightleftarrows HR_{(o)} \qquad K_{HR} = [HR]_o/[HR] \qquad (3)$$

Indicele *(o)* caracterizează faza organică. Mărimile care nu conțin indicele *(o)* se referă la faza apoasă.

Studierea cineticii de extracție în funcție de temperatură permite să se determine energia de activare necesară învingerii inerției moleculelor reactante. Lucrînd la diferite temperaturi, se pot obține date privind variația unor parametrii de activare ce caracterizează procesul de extracție a chelaților.

În notele precedente [6—8] s-a studiat cinetica extracției fierului cu β-dicetone, arătîndu-se că viteza de extracție este dependentă de temperatura sistemului. De asemenea s-a dovedit că viteza lentă de atingere a echilibrului depinde de viteza reacțiilor chimice ce au loc în sistem și nu de viteza de transfer de masă.

Pentru calculul energiei de activare și a energiei libere de activare a procesului de extracție se pot folosi ecuațiile termodinamicii statistice [9]. Admițînd că substanțele care reacționează se găsesc la un moment dat sub formă de complex activat, atunci viteza de reacție se determină prin trecerea complexului activat prin punctul de energie maximă. În condiții date se poate de asemenea admite că există o concentrație determinată de complex activat ce se găsește în echilibru cu substanțele reactante inițiale [10].

Postulînd aceste situații se pot admite ecuațiile:

c) pentru expresia vitezei de reacție:

$$K_1 = \varkappa\left(\frac{kT}{h}\right)\exp\left(\frac{\Delta E^{\neq}}{RT}\right) \qquad (4)$$

în care:

$\varkappa$ reprezintă o fracțiune din complexul activat ce trece în produsul final, k — constanta lui Boltzmann, h — constanta lui Planck, R — constanta gazelor, K_1 — constanta vitezei de reacție, iar $\Delta E^{\neq}$ — surplusul de energie a complexului activat în comparație cu energia substanțelor reactante.

d) pentru constanta de echilibru a complexului activat se poate scrie relația:

$$K_e = \exp\left(-\frac{\Delta F^{\neq}}{RT}\right) \qquad (5)$$

în care $\Delta F^{\neq}$, este energia liberă a complexului activat și K_e — constanta de echilibru ce caracterizează complexul activat. Viteza de reacție în aceste condiții se mai poate scrie și sub forma:

$$K_1 = \left(\frac{kT}{h}\right)\exp\left(-\frac{\Delta F^{\neq}}{RT}\right) \qquad (6)$$

deoarece mărimea χ are expresia:

$$\varkappa = \exp\left(\frac{\Delta S^{\neq}}{R}\right) \qquad (7)$$

în care $\Delta S^{\neq}$ este entropia complexului activat iar $\Delta E^{\neq} = \Delta H^{\neq}$.

Analizînd relaţia vitezei de reacţie se constată că factorul $k\ T/h$, este independent de natura reacţiei. Ca urmare, viteza de reacţie la anumite temperaturi este determinată de energia liberă de activare a procesului de extracţie şi numai în primă aproximaţie de energie de activare.

Din relaţiile (4) şi (7) pentru viteza de reacţie se scrie expresia:

$$K_1 = \left(\frac{kT}{h}\right) \exp\left(\frac{\Delta S^{\neq}}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta E^{\neq}}{RT}\right) \qquad (8)$$

Pentru a se stabili o apropiere între ecuaţia (8) şi ecuaţia lui Arhenius

$$K_1 = A \exp\left(-\frac{\Delta E^{\neq}_{ex}}{RT}\right) \qquad (9)$$

este necesar ca în intervalul de temperatură considerat să existe o concordanţă între ecuaţiile (8) şi (9).

Rezultate şi discuţii

Studiind cinetica extracţiei fierului cu benzoilacetonă [8], dibenzoilmetan [6] şi tenoiltrifluoroacetonă [7] în tetraclorură de carbon se constată că ordinul de reacţie este unu în raport cu fierul. De asemenea se constată că constanta vitezei de reacţie depinde de temperatura sistemului după o relaţie de tip Arhenius.

Folosind relaţiile (8) şi (9) s-a calculat energia de activare a procesului de extracţie a fierului cu β-dicetonele considerate (tabelul1) şi entropia de activare a procesului (tabelul 2).

Analizînd rezultatele din tabelul 1 se constată că energia de activare în cazul extracţiei fierului cu benzoilacetonă şi dibenzoilmetan în tetraclorură de carbon creşte cu creşterea *p*H-ului fazei apoase în timp ce la extracţia fierului cu tenoiltrifluoroacetonă scade cu creşterea *p*H-ului.

Din datele prezentate în tabelul 2 se constată variaţia entropiei de activare a procesului de extracţie a fierului cu β-dicetonele considerate creşte cu creşterea *p*H-ului fazei apoase.

Tabelul 1

ENERGIA DE ACTIVARE A PROCESULUI DE EXTRACŢIE A FIERULUI CU β-DICETONE ÎN TETRACLORURĂ DE CARBON

Reactivul	*p*H-ul fazei apoase	Dependenţa constantei de viteză de temperatură	$\Delta E^{\neq}_{ex}$ (Kcal/mol)
BA	1,15	$\lg K_1 = 15{,}979 - 1{,}806 \cdot 10^3 \cdot T^{-1}$	8,262
BA	1,35	$\lg K_1 = 19{,}289 - 2\,718 \cdot 10^3 \cdot T^{-1}$	12,435
BA	1,60	$\lg K_1 = 19{,}139 - 2{,}690 \cdot 10^3 \cdot T^{-1}$	12,307
DBM	2,75	$\lg K_1 = 1{,}031 - 0{,}890 \cdot 10^3 \cdot T^{-1}$	4,073
DBM	3,00	$\lg K_1 = 5{,}035 - 2{,}039 \cdot 10^3 \cdot T^{-1}$	9,331
TTA	1,80	$\lg K_1 = 5{,}452 - 2{,}192 \cdot 10^3 \cdot T^{-1}$	10,028
TTA	2,10	$\lg K_1 = 4{,}021 - 1{,}739 \cdot 10^3 \cdot T^{-1}$	7,959
TTA	2,45	$\lg K_1 = 0{,}028 - 0{,}041 \cdot 10^3 \cdot T^{-1}$	2,934

Notă: BA — benzoilacetona; DMB — dibenzoilmetanul; TTA — tenoiltrifluoroacetona.

Tabelul 2

ENTROPIA DE ACTIVARE A PROCESULUI DE EXTRACŢIE A FIERULUI CU β-DICETONE ÎN TETRACLORURĂ DE CARBON

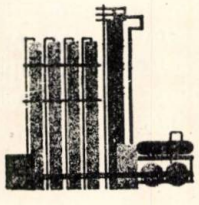
Reactivul	*p*H-ul fazei apoase	Dependenţa entropiei de activare de temperatură	$\Delta S^{\neq}$ (20°C (u.e/mol)
BA	1,15	$\Delta S^{\neq} = 25{,}899 - 4{,}575 \lg T$	14,604
BA	1,35	$\Delta S^{\neq} = 40{,}585 - 4{,}575 \lg T$	29,290
BA	1,60	$\Delta S^{\neq} = 40{,}356 - 4{,}575 \lg T$	29,061
DBM	2,75	$\Delta S^{\neq} = -42{,}501 - 4{,}575 \lg T$	−53,796
DBM	3,00	$\Delta S^{\neq} = -24{,}179 - 4{,}575 \lg T$	−35,474
TTA	1,80	$\Delta S^{\neq} = -22{,}271 - 4{,}575 \lg T$	−33,566
TTA	2,10	$\Delta S^{\neq} = -22{,}820 - 4{,}575 \lg T$	−34,115
TTA	2,45	$\Delta S^{\neq} = -47{,}087 - 4{,}575 \lg T$	−54,382

Notă: Notaţiile BA, DBM şi TTA au aceiaşi semnificaţie ca în tabelul 1.

În concluzie, admiţînd că în procesul de extracţie a chelaţilor în solvenţi organici se formează o stare de tranziţie ce se găseşte în echilibru cu substanţele reactante, s-a determinat variaţia energiei şi entropiei de activare la extracţia fierului cu β-dicetone în tetraclorură de carbon.

Bibliografie

1. HONAKER, C. B. şi FREISER, H. J. Phys. Chem., **66**, 1962, p. 127.
2. MORRISON, G. M. şi FREISER, H. Analyt. Chem., **34**, 1962, p. 64. R.
3. ZOLOTOV, YU. A., Doklady Akad. Nauk S.S.S.R., **162**, 1965, p. 577.
4. SÂRGHIE, I. St., cerc. chim., **19**, 1971, p. 1179.
5. IRVING, H. M. şi WILLIAMS, R. J. P., J. Chem. Soc., 1949, p. 1841.
6. SÂRGHIE, I. şi FIŞEL, S. Lucrările celei de a III-a Conferinţă Naţională de chimie analitică, **4**, 1971, p. 245.
7. SÂRGHIE, I. şi FIŞEL, S. Chimie analitică (Bucureşti), **2**, 1972, p. 113.
8. SÂRGHIE, I. şi FIŞEL, S. Anal. Sti. Univ. „Al. I. Cuza", Iaşi (Chimie), **19**, 1973, p. 133.
9. KONDRATIEV, V. N. Kinetika himiceskih gazovîh reaczij, Isdatelstvo akademik nauk S.S.S.R., Moskva, 1958, p. 162.
10. CISMARU, D. St. cerc. chim., **5**, 1957, p. 119.



MARIA APOSTOLESCU
TIBERIU GOLGOȚIU

Studiul analitic al reacției Pd(II) cu 5-(clormetil)-4-seleno-hexahidropirimidin-2-tiona

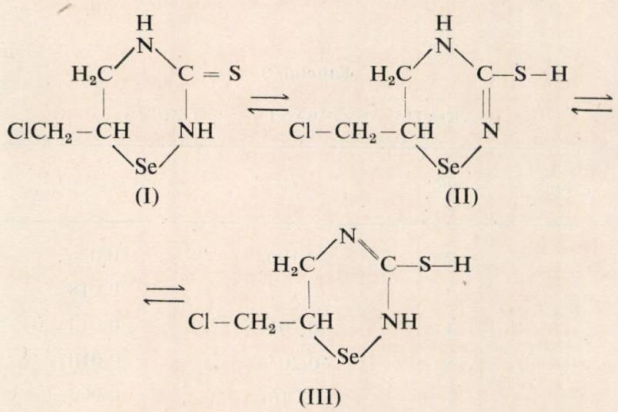
D.C. 546.98:543.42.062

The reaction between Pd (II) and the compound 5-(chloromethyl)-4-selenium-hexahydropyrimidin-2-thione is studied. The obtained complex has the composition 1:2 (Pd:CMSHP), λmax = 340 nm, is stable at *p*H = 1—9. The instability constant is K = 1,16.10^{-11} and the Lambert — Beer's law holds for 1—7.7 μg Pd/cm^3. The compound CMSHP is recommended as reagent for the paladium spectrophotometric determination.

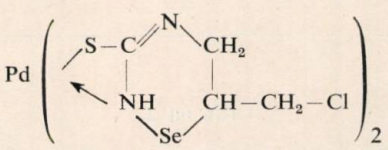
Numărul reactivilor ce permit determinarea spectrofotometrică a Pd^{2+} este foarte mare [1,2]. Majoritatea însă necesită operații de extracție în solvenți organici.

În prezenta lucrare se studiază spectrofotometric, reacția în mediu apos a ionului Pd^{2+} cu compusul 5-(clormetil)-4-seleno — hexahidropirimidin-2-tionă, notat prescurtat CMSHP.

Compusul CMSHP, obținut și caracterizat de autori, [3,4], se prezintă în mediu apos, în două forme, tionică (I) și tiolică (II, III), conform echilibrelor:



În mediu acid, compusul CMSHP, formează cu ionul Pd^{2+} o combinație complexă, pentru care se propune următoarea formulă structurală:



Partea exprimentală

Reactivii utilizați au fost: soluții apoase de CMSHP și de $PdCl_2$, p.a., Chinoin.

Determinările experimentale s-au efectuat la un spectrofotometru UV—VIS, Specol Carl-Zeiss Jena și la un spectrofotometru de absorbție atomică PYE UNICAM SP 90.

Prin amestecarea soluțiilor apoase de $PdCl_2$ și CMSHP cu concentrații mai mari de 4,03.10^{-4}M, din sistem se separă o combinație solidă, de culoare brun-închis; la concentrații mai mici, combinația care se formează rămîne în soluție și este pusă în evidență prin intensificarea culorii galbene. Determinările s-au efectuat la temperatura camerei, la λ_{max} = 340 nm și în cuve de 1 cm grosime.

Rezultate și discuții

În figura 1, sînt prezentate spectrele de absorbție pentru soluțiile de $PdCl_2$, *a* și de CMSHP, *b* de concentrație 8,07.10^{-5}M și pentru complexul Pd-(CMSHP)$_2$-, *c*. În spectrul combinației complexe, *c* se observă o bandă de absorbție cu un maxim la λ = 340 nm, căreia îi corespunde un coeficient de extincție molară, ε = 1,002.10^4 cm^{-1}.mol^{-1}.l., valoarea care indică faptul că reactivul CMSHP prezintă o sensibilitate bună față de paladiu.

Compoziția complexului de 1:2 (PD:CMSHP) s-a determinat prin studiul fizico-chimic al complexului solid și în soluție.

Pentru analiza complexului solid s-a folosit metoda analizei elementare, pentru determinarea conținutul de C, N, H, Cl și metoda gravimetrică pentru seleniu [5].

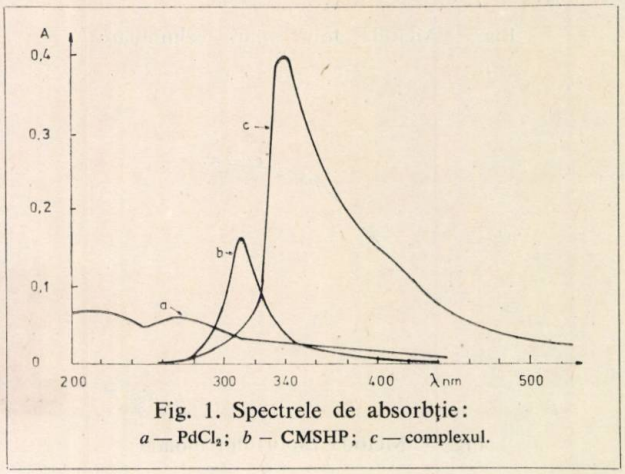


Fig. 1. Spectrele de absorbție:
a — $PdCl_2$; *b* — CMSHP; *c* — complexul.

Tabelul 1

REZULTATELE ANALIZEI ELEMENTARE

Rezultate obținute	Elementul						
	C	N	H	Se	Cl	Pd	S
Teoretic, %	17,04	9,94	2,13	28,05	12,59	18,89	11,36
Experimental, %	16,91	9,73	2,03	28,92	12,40	18,67	11,32*
	17,14	9,70	2,05	28,76	12,33	18,52	11,50*

* Calculat prin diferență

Conținutul în paladiu s-a determinat la spectrofotometrul de absorbție atomică. Formula brută rezultată din analiza elementară (tabelul 1) este următoarea: $C_8N_4H_{12}Se_2S_2Cl_2Pd$.

Compoziția complexului în soluție s-a determinat spectrofotometric prin două metode:

— metoda variațiilor continue J o b [6], folosind două serii de soluții echimolare, de concentrații $8{,}07.10^{-5}$M și $4{,}03.10^{-5}$M;

— metoda raportului molar [7].

Rezultatele experimentale prezentate în figurile 2 și 3 indică un raport de combinare Pd : CMSHP de 1:2.

Pornind de la acest raport de combinare, pentru complexul studiat se propune structura prezentată mai sus, confirmată și din studiul spectrului de vibrație în IR.

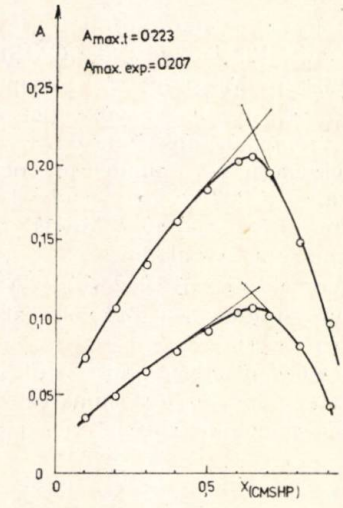


Fig. 2. Metoda Job, soluții echimolare.

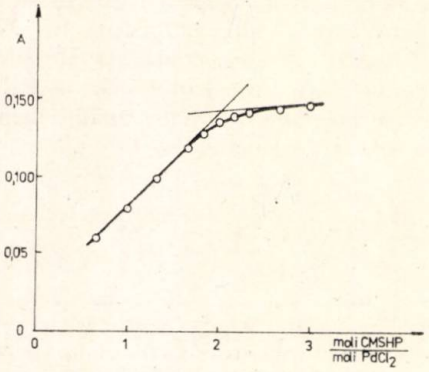


Fig. 3. Metoda raportului molar.

Tabelul 2

POZIȚIA BENZILOR DE ABSORBȚIE ÎN SPECTRUL IR

CMSHP, cm^{-1}	Complexul Pd(CMSHP)$_2$, cm^{-1}	
1550 — *i.l*, ν C=S		
685 — *m*, ν C—Cl	680 — *m*	ν C—Cl
630 *i* — ν C—Se [8]	615 — *m. l*	ν C—Se
	605 — *u*	
580 — *m*	545 — *u.*	ν N—Se
570 — *u* ν N—Se [8, 9]	535 — *m.l*	
500 — *u.l*	460 — *s*	schelet
465 — *s* schelet	420 — *m*	
440 — *u*		

i = intens; *m* = mediu; *l* = lat; *s* = slab; *u* = umăr.

Tabelul 3

VARIAȚIA ABSORBANȚEI CU TIMPUL

Nr. crt.	t_i, min	A_i	$(A_{max} - A_i)$
1	2	0,190	0,025
2	3	0,197	0,018
3	4	0,201	0,014
4	5	0,205	0,010
5	7	0,210	0,005
6	9	0,212	0,003
7	12	0,214	0,001
8	15	0,215	—
9	20	0,215	—

Tabelul 4

DETERMINAREA CONSTANTEI DE INSTABILITATE

Curba din fig. 7	C (conc. sol. $PdCl_2$), M	C' (conc. sol. CMSHP), M	$p = C'/C$	x	K
A	$8{,}07 \cdot 10^{-5}$	$16{,}14 \cdot 10^{-5}$	2	0,52	$1{,}45 \cdot 10^{-11}$
B	$8{,}07 \cdot 10^{-5}$	$32{,}28 \cdot 10^{-5}$	4	0,35	$1{,}03 \cdot 10^{-11}$

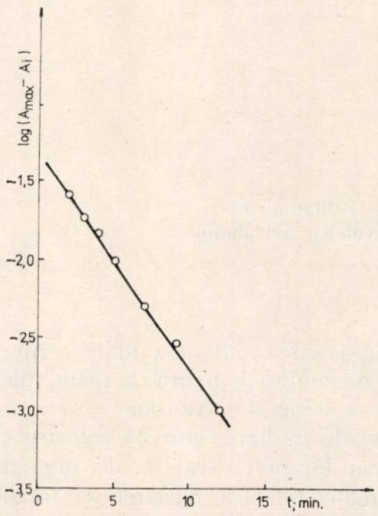


Fig. 5. Determinarea ordinului de reacție.

Fig. 4. Dependența absorbției de *p*H.

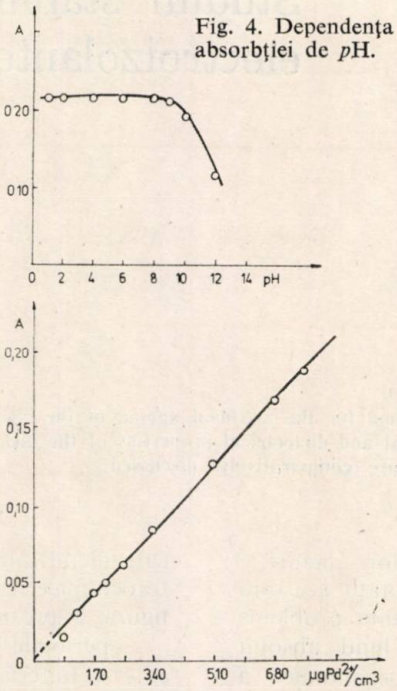


Fig. 6. Variația absorbanței cu concentrația paladiului.

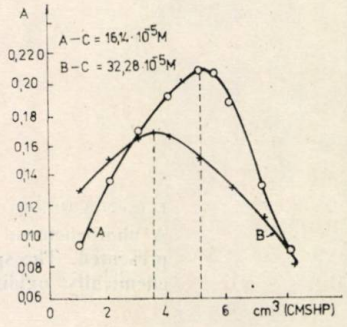


Fig. 7. Metoda Job, soluții neechimolare.

Deosebirile esențiale semnalate în tabelul 2 indică faptul că paladiul se leagă covalent de sulf și coordinativ de azot.

Complexul este stabil în intervalul de *p*H = 1—9 (fig. 4).

Viteza de formare a complexului. Prin amestecarea celor două soluții echimolare de reactivi, culoarea amestecului se intensifică treptat, stabilizîndu-se după circa 15 min. și rămînînd constantă mai multe zile (tabelul 3).

Cu ajutorul datelor din tabelul 3, se construiește graficul $\log (A_{max} - A_i) - timp$; rezultatele experimentale se stiuează pe o dreaptă, ceea ce indică o cinetică de ordinul I în reacția de formare a complexului (fig. 5). Valoarea constantei vitezei de reacție s-a găsit $k = 5{,}37.10^{-3}.s^{-1}$.

Legea Lambert — Beer. S-au preparat amestecuri luînd CMSHP în exces și modificînd cantitatea de $PdCl_2$. Volumul amestecurilor s-a menținut constant (10 cm^3) prin adăugare de apă distilată; s-a folosit o cuvă de 0,5 cm grosime. Legea de proporționalitate Lambert — Beer este respectată în intervalul 1—7,7μg Pd^{2+}/cm^3 (fig. 6).

Influența ionilor străini. Studiind interferența diferiților ioni străini s-a găsit că reacția dintre Pd (II) și CMSHP este deranjată de Au (III), Fe (III), Pt (IV), U (IV), în schimb nu interferă cationii metalelor: Al, Tl, In, La, Ce, Bi, Pb, Sn, Hg, Zn.

Constanta de instabilitate s-a calculat folosind datele de la metoda Job pentru soluții echimolare (fig. 2) și pentru soluții neechimolare (fig. 7). În primul caz, valoarea constantei de instabilitate s-a găsit $K = 1{,}005.10^{-11}$.

Folosind metoda Job pentru soluții neechimolare, s-au preparat două serii de soluții:

— 8,07 · 10^{-5}M $PdCl_2$ și 16,14 · 10^{-5}M CMSHP (curba *A)*

— 8,07 · 10^{-5}M $PdCl_2$ și 32,28 · 10^{-5}M CMSHP (curba *B)*.

Volumul amestecurilor a fost de 10 cm^3. Rezultatele experimentale sînt prezentate în figura 7.

Din figura 7 se determină raportul x pentru care absorbanța prezintă valoare maximă (x = volumul soluției CMSHP/volumul total al amestecului). Pentru calcul se folosește formula lui J o b [6].

$$K = \frac{C^{m+n-1} \cdot [p^{n-1} \cdot (p \cdot m + n)\, x - n]^{m+n}}{[n - (m + n)]\, x \cdot (p - 1)^{m+n-1}}$$

În cazul reacției studiate, raportul de combinare fiind de 1:2, înseamnă că $m = 1$, iar $n = 2$. Introducînd datele experimentate în ecuația anterioară, se obțin rezultatele din tabelul 4.

Valorile constantei de instabilitate obținute prin cele două metode sînt apropiate.

Concluzii

Reacția dintre Pd^{2+} și CMSHP decurge în mediu apos, într-un interval larg de *p*H, este sensibilă, permițînd determinarea unor cantități de 10—77 μg Pd^{2+} în 10 cm^3 soluție și nu necesită operații suplimentare înaintea măsurării absorbanței. De aceea compusul CMSHP se propune ca reactiv analitic pentru determinarea spectrofotometrică a Pd^{2+}.

Bibliografie

1. POPA, GR., MOLDOVEANU, S., „Analiza chimică cantitativă cu reactivi organici", Ed. tehnică, București, 1969, p. 325.
2. NACU, AL., NACU, D., Rev. chim. **28**, nr. 11, 1977, p. 1091.
3. APOSTOLESCU, M., Bull. Inst. polit., Iași, XX (XXIV), 1—2, 1974, p. 9.
4. APOSTOLESCU, M., Bull. Inst. polit., Iași, XX (XXIV), 3—4, 1974, p. 7.
5. VUKLEV, M. N., Zavod. lab., **4**, 1963, p. 393.
6. JOB, P., Ann. Chim., **10**, 9, 1928, p. 113.
7. JOE, I. H., JANES, A. L., Ind. Enger. Chem. Analyst. **16**, 1944, p. 111
8. HOPF, G., PAETZOLD, R., Z. anorg. allg. Chem., **403**, 1974, p. 137.
9. HORN, R., PAETZOLD, R., Z. anorg. allg. Chem., **404**, 1974, p. 213.

▲ ▲ ▲

CEZAR BENDIC
LILIANA CIUREA
ELENA VOLANSCHI
IOAN SABĂU

Studiul stabilității uleiurilor electroizolante

D.C.621.3.048:665.4:543.41

A photochemical method for the artificial ageing of the electric insulating oils is presented. The spectral and dielectrical properties of the oils thermally and photochemically oxidized are comparatively discussed.

Cunoașterea evoluției caracteristicilor uleiurilor electroizolante în timp și controlul calității acestora constituie una dintre cele mai importante probleme ale exploatării sistemelor energetice, fiind absolut necesară pentru utilizarea corectă și economică a transformatoarelor.

În literatură există o serie de studii cu privire la stabilitatea și caracteristicile fizico-chimice ale uleiurilor electroizolante [1—7].

În prezent, îmbătrînirea artificială, ce constituie singurul test unanim recunoscut pentru aprecierea stabilității uleiurilor, se face printr-o metodă-standard internațională propusă de CEI [8]. Procedeul termic de oxidare artificială a uleiurilor necesită supravegherea permanentă a instalației de termooxidare timp de 164 h. Acest inconvenient impune necesitatea utilizării unei metode mai rapide de îmbătrînire artificială.

În această lucrare îmbătrînirea artificială a fost accelerată prin iradierea uleiurilor cu lumină UV. În continuare se prezintă condițiile experimentale de lucru precum și rezultatele studiului comparativ efectuat asupra comportării spectrale și dielectrice a uleiurilor îmbătrînite prin cele două metode de oxidare termică și fotochimică.

Partea experimentală

Oxidarea artificială fotochimică a uleiurilor a fost efectuată în condițiile-standard propuse de CEI pentru termooxidare, și anume la 100°C, în curent de oxigen (debit de 1 l/h) și în prezență de cupru drept catalizator.

Schema-bloc a instalației utilizate pentru oxidarea fotochimică este redată în figura 1. Reactorul *5*, care constituie dispozitivul de iradiere propriu-zis, în care uleiul este supus concomitent oxidării termice și fotochimice, este prezentat în figura 2. Instalația din figura 2 prezintă o serie de avantaje:

— perioade mici de iradiere datorită folosirii eficiente a puterii unei lămpi cu vapori de mercur de 400W, eficiență realizată prin plasarea ei într-unul din focarele dispozitivului de iradiere de secțiune eliptică;

— reproductibilitate, asigurată de menținerea constantă a parametrilor temperatură și debit de gaze;

— cantități mici de ulei;

— nu necesită măsuri suplimentare de protecție contra radiațiilor UV;

— poate fi realizată cu mijloace proprii, accesibile oricărui laborator uzinal de cercetare.

Prezentul studiu a fost efectuat asupra a două tipuri de ulei de transformator de înaltă tensiune *A*(indigen) și *B*(Shell), uleiul *A* având un conținut mai mare de hidrocarburi aromatice. Timpii de iradiere au fost cuprinși între 15 și 180 min.

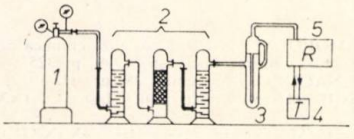


Fig. 1. Schema bloc a instalației de iradiere:
1 — butelie de oxigen; *2* — tren de uscare; *3* — reometru; *4* — termostat; *5* — reactor.

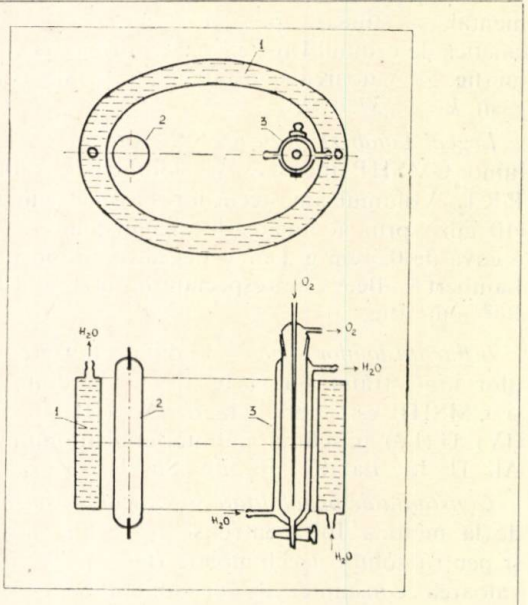


Fig. 2. Schema dispozitivului de iradiere:
1 — manta de răcire; *2* — lampă cu vapori de mercur; *3* — reactor.

Spectrele de absorbţie au fost înregistrate la un spectrofotometru UNICAM-SP-800, folosind soluţii de concentraţii volumare 0,08 şi 2% în eter etilic şi o grosime de strat de 0,2 şi 1 cm.

Spectrele de fluorescenţă au fost înregistrate la un spectrofluorimetru PERKIN-ELMER-204. Pentru a se asigura linearitatea intensităţii fluorescenţei cu concentraţia au fost utilizate concentraţii sub 0,08% [9].

Spectrele de absorbţie în infraroşu au fost înregistrate la spectrofotometrul UNICAM-SP-1000 în domeniul 625—3800 cm^{-1}, utilizînd filme de ulei.

Pentru măsurarea coeficientului de pierderi (tgδ) şi a constantei dielectrice ε s-a utilizat o punte Schering operînd la 50 Hz. Determinările au fost efectuate la tensiunea de 1 kV şi la temperatura de 90°C, în conformitate cu STAS 6799—71.

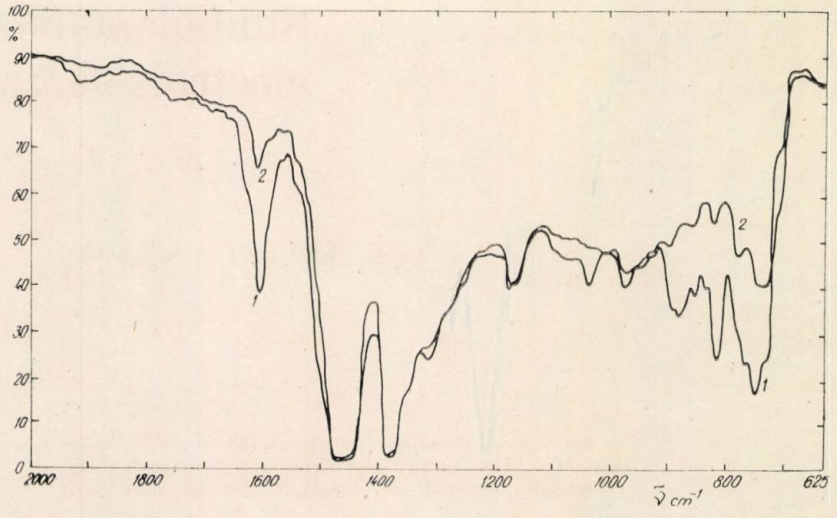


Fig. 4. Spectrele în IR ale uleiurilor iniţiale de tip *A* (1) şi de tip *B* (2).

Rezultate şi discuţii

Spectrele de absorbţie în UV şi IR ale celor două tipuri de ulei, iniţiale şi iradiate, sînt prezentate în figurile 3 şi 4.

Conţinutul mai mare în hidrocarburi aromatice al uleiului de tip *A* este pus în evidenţă printr-o absorbanţă crescută în regiunea 250—350 nm din spectrul de absorbţie în UV (fig. 3) şi în domeniile 700—900 cm^{-1} şi 1550—1650 cm^{-1} din spectrul de absorbţie în IR (fig. 4).

În urma procesului de oxidare fotochimică se constată o creştere a absorbanţei în UV datorită apariţiei grupărilor cromofore carbonilice. În spectrul IR al uleiului iradiat (figura 5) se observă apariţia unei benzi de absorbţie în domeniul 1660—1750 cm^{-1}, ce indică prezenţa unui amestec de compuşi carbonilici rezultaţi ca produşi de alterare, în urma îmbătrînirii artificiale a uleiului. Intensitatea acestei benzi poate fi considerată drept indice relativ de îmbătrînire. Intensitatea benzii corespunzătoare produselor de alterare ale uleiurilor de tip *A* şi *B* (spectrele 1 şi 3 din figura 6) indică o stabilitate mai mare a uleiului de tip *B* cu un conţinut mai mic în hidrocarburi aromatice. În figura 6 este redat, de asemenea, şi spectrul uleiului de tip *A* termooxidat timp de 5 zile (spectrul 2) care prezintă o bandă mult mai puţin intensă a produselor de alterare în comparaţie cu cea a uleiului iradiat timp de 3 h. Rezultă în mod evident că procesul de îmbătrînire a uleiurilor prin iradiere este mult mai rapid.

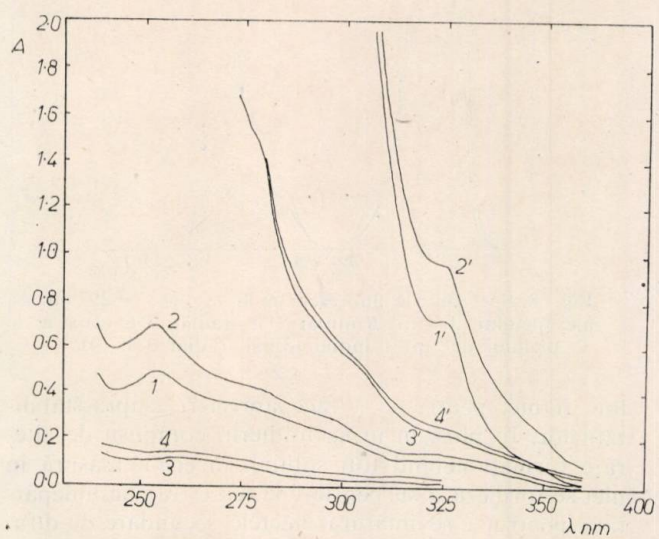


Fig. 3. Spectrele de absorbţie în UV ale soluţiilor de ulei de tip *A* iniţial (1,1') şi iradiat 3 h (2,2') şi de ulei de tip *B* iniţial (3,3') şi iradiat 3 h (4,4'), utilizînd grosimi de strat de 0,2 şi 1 cm.

Din spectrele 1 şi 2 din figura 6 reiese că natura produselor de alterare este aceeaşi în ambele procese.

Adăugarea de topanol în uleiul de tip *A*, substanţă utilizată în mod frecvent drept antioxidant, nu a condus la o creştere evidentă a stabilităţii la iradiere a uleiului, aşa cum a rezultat din intensitatea benzii produselor de alterare, aceasta datorită faptului că însuşi topanolul poate suferi modificări în urma iradierii.

În figurile 7 şi 8 sînt prezentate comparativ spectrele de fluorescenţă ale uleiurilor de tip *A* şi *B* iniţiale şi după iradiere 3 h.

O caracteristică generală a spectrelor de fluorescenţă este determinată de diferenţele atît cantitative cît şi calitative din compoziţia celor două tipuri de ulei, fluorescenţa fiind datorată hidrocarburilor aromatice. Aceste diferenţe se reflectă în dependenţa de lungimea de undă excitatoare. Astfel, dacă excitarea se face cu $\lambda = 250$ nm (fig. 7), spectrul de fluorescenţă prezintă două maxime pronunţate pentru ambele tipuri de ulei, cu intensitate mai mare pentru uleiul *B* decît pentru *A*, în timp ce pentru $\lambda = 297$ nm. (fig. 8) spectrele prezintă un singur maxim, raportul intensităţilor fiind inversat. Această inversare poate fi explicată prin randamentele cuantice de fluorescenţă diferite ale compuşilor aromatici conţinuţi în cele două tipuri de ulei şi prin absorbanţa mai mică a uleiului *B* la cele două lungimi de undă excitatoare.

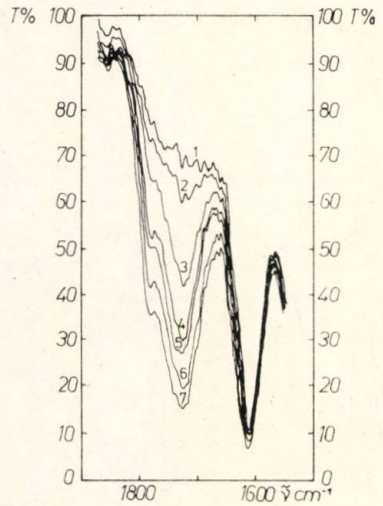


Fig. 5. Spectrul în IR al uleiului de tip *A* iradiat 15, 30, 60, 90, 120, 150 şi 180 min (1—7).

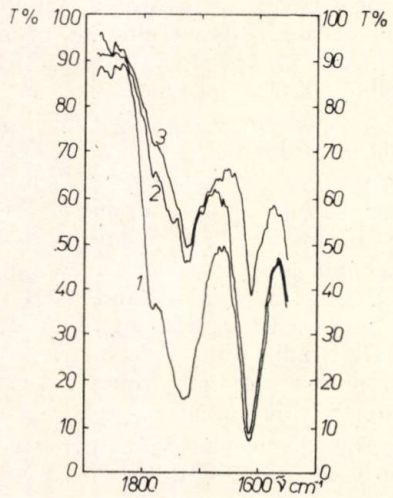


Fig. 6. Spectrele în IR ale uleiurilor de tip *A* (1), tip *B* (3) iradiate 3 h şi a uleiului de tip *A* termooxidat 12 h (2).

Totodată se constată că ambele tipuri de ulei îmbătrînit prin oxidare fotochimică au o fluorescenţă mai redusă datorită faptului că produsele de alterare

Tabelul 1

REZULTATELE MĂSURĂTORILOR DIELECTRICE EFECTUATE ASUPRA ULEIULUI DE TIP A

Timp de iradiere, min	$10^3 \cdot \operatorname{tg} \delta$	ε	Timp de termooxidare, h	$10^3 \cdot \operatorname{tg} \delta$	ε
0	9,15	2,27	0	9,15	2,27
45	32,20	2,09	—	—	—
60	113,70	—	24	116,50	—
120	179,90	2,08	72	206,50	—
180	244,50	2,07	120	358,00	2,22

acumulate (produse de tip carbonilic) nu prezintă în general fluorescenţă [9], fapt evidenţiat şi prin menţinerea aspectului spectrului. Acestea sînt motivele pentru care se consideră că spectrele de fluorescenţă nu sînt indicate în studiul îmbătrînirii uleiuri-

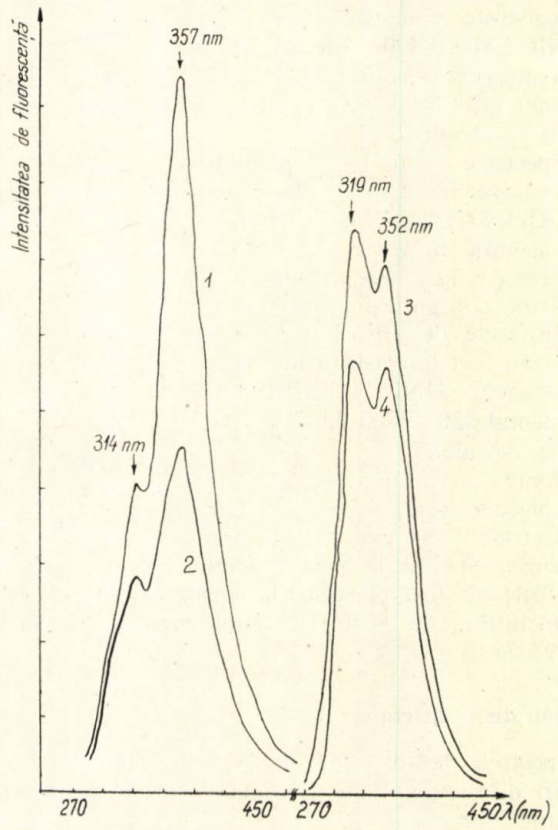


Fig. 7. Spectrele de fluorescenţă la $\lambda_{excitare}$ = 250 nm ale uleiului de tip *B* iniţial (1), iradiat 3 h (2) şi a uleiului de tip *A* iniţial (3) şi iradiat 3 h (4).

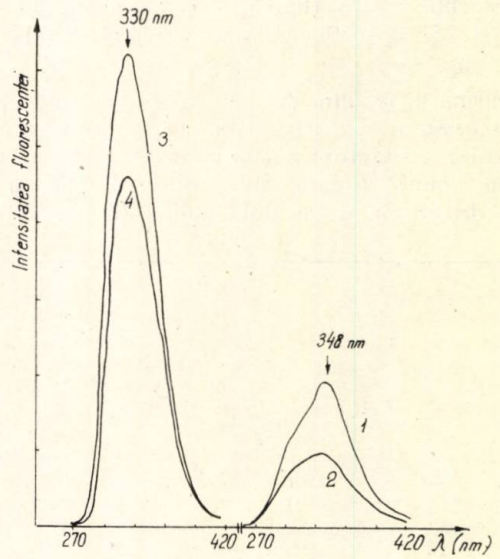


Fig. 8. Spectrele de fluorescenţă la $\lambda_{excitare}$ = 297 nm ale uleiului de tip *B* iniţial (1), iradiat 3 h (2) şi a uleiului de tip *A* iniţial (3) şi iradiat 3 h (4).

lor, şi nici pentru a se face aprecieri asupra stabilităţii lor. În plus, în urma iradierii, compuşii de alterare formaţi nefiind toţi solubili în egală măsură în ulei se formează o suspensie fină, care trebuie îndepărtată pentru a se înlătura efectele secundare de difuziune.

Rezultatele obţinute în urma măsurătorilor dielectrice efectuate asupra uleiului de tip *A* sînt redate în tabelul 1.

Din examinarea datelor din tabelul 1 se pot observa următoarele:

— valoarea tgδ crește odată cu creșterea timpului de iradiere, înregistrînd un mers similar cu variația obținută la probele termooxidate;

— constanta dielectrică variază foarte puțin;

— iradierea de o oră duce la rezultate comparabile cu termooxidarea de 24 h, iar iradierea de circa 2 h la valori comparabile cu termooxidarea de 72 h.

Uleiurile supuse iradierii își modifică aspectul în mod asemănător celor supuse degradării termooxidative, șlamul apărînd în cantități mai mari dacă iradierea depășește 2 h. Culoarea probelor se intensifică odată cu creșterea timpului de iradiere datorită formării substanțelor cu grupări cromofore.

În afară de studiul proprietăților spectrale și dielectrice discutate anterior, au mai fost efectuate măsurători de vîscozități și indici de refracție. Rezultatele obținute arată că aceste mărimi nu se modifică semnificativ în urma iradierii.

Concluzii

Din compararea proprietăților spectrale și dielectrice ale uleiurilor îmbătrînite artificial prin cele două procedee, (termooxidativ și fotochimic), reiese că, deși mecanismele intime de oxidare sînt diferite, ambele afectează în mod similar proprietățile fizice ale uleiurilor.

Avînd în vedere rapiditatea îmbătrînirii fotochimice, precum și costul redus al instalației necesare, această metodă poate fi folosită ca metodă relativă de studiu, luînd drept ulei de referință fie un ulei cu proprietăți binecunoscute și convenabile, fie un ulei alcătuit dintr-un amestec sintetic de hidrocarburi. De asemenea, procedeul fotochimic propus poate fi folosit ca un procedeu rapid preliminar, analizei prin metoda STAS.

Bibliografie

1. CIUBOTARU, T., BĂRCĂNESCU, V. și REPETEANU, F., Electronica, **18**, 1970, p. 285.
2. MELCHIOR, J. și MILLS, I. W., J. Electrochem. Soc., **112**, 1965, p. 390; Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., **6**, 1967, p. 40.
3. IMANUILOV, L. A., Khim. i Tekhnol. Topliv i Masel, **13**, 1968, p. 58.
4. BERTHOLD, P. H. și DRESCHER, K., Elektrotech. Z., **86**, 1965, p. 85.
5. WILSON, A. C. M., Proc. Inst. Elec. Engrs., **112**, 1965, p. 617.
6. LIPTEIN, R. A. și SHAKBNOVICH, M. I., Khim. i Tekhnol. Topliv i Masel, **9**, 1964, p. 63.
7. BELCHENA, M., Schmierstoffe, Schmierungstech., **10**, 1966, p. 5.
8. * * * Publicația Comisiei electrotehnice internaționale (CEI), 1963.
9. PARKER, C. A., Photoluminiscence of Solutions, Ed. Elsevier, New York, 1968.

recenzie

Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie. Ergänzungswerk zur achten Auflage. Band 42. Borverbindungen. Teil 11, Carborane 3, von I. Wilucki. **Tratatul Gmelin de chimie anorganică. Supliment la ediția 8, vol. 42. Compușii borului. Partea 11. Carborani 3,** de I. Wilucki. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1977, 6 fig., 207 pag.

Volumul de față este al 11-lea din seria de suplimente, care tratează compușii borului și al treilea dedicat carboranilor. Se menționează faptul că această clasă de compuși a mai constituit obiectul volumelor 15 și 27. Volumul 42 descrie carboranii din seria $C_2B_{10}H_{12}$ (dicarba-*closo*-dodecaboranii), al căror nucleu aromatic poate apărea în trei forme izomere.

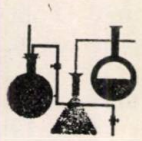
Capitolul 1 (Introducere) prezintă locul dicarba-*closo*-dodecaboranilor în ansamblul chimiei carboranilor (compuși în care unul sau mai mulți atomi de carbon înlocuiesc același număr de atomi de bor într-un schelet poliedric poliboranic).

Capitolul 2 tratează cele trei nuclee izomere $C_2B_{10}H_{12}$ nesubstituite (orto-, meta- și para-carboran), descriind metodele de preparare, proprietățile fizice, structura, spectrele și proprietățile chimice.

Capitolul 3 descrie mono- și dianionii derivați de la dicarba-*closo*-dodecaborani $[C_2B_{10}H_{11}]^-$ și $[C_2B_{10}H_{11}]^{2-}$. Se prezintă modul de obținere a dianionului, reacția sa cu apa și formarea monoanionului; structura și spectrele anionului; oxidarea anionilor carboranici și complecșii dianionului cu metalele tranziționale.

În capitolul 4 sînt discutați derivații C-substituiți ai orto-, meta- și para-carboranilor, ca derivați organometalici, derivați alchilici și arilici, aldehide, cetone, acizi carboxilici (cu clorurile și amidele lor); derivați halogenați, amine, nitro-și nitrosoderivați etc. Datele prezentate ilustrează proprietățile aromatice ale nucleului carboranic C_2B_{19}, ceea ce a făcut posibilă dezvoltarea unei chimii organice bazate pe acest nucleu, comparabilă cu chimia compușilor aromatici. Interesul pentru chimia carboranilor a fost stimulat de obținerea unor polimeri termostabili conținînd nucleul C_2B_{10}, discutați în volumul 27 al tratatului Gmelin. Tabelele cuprind peste 2000 de compuși, derivați ai nucleului carboranic. În lucrare sînt prelucrate toate datele apărute în literatură despre derivații carboranici pînă la sfîrșitul anului 1975, servind astfel ca îndreptar unic și deosebit de util pentru cercetătorul interesat în această ramură a chimiei.

I. HAIDUC



AURELIAN CĂLUȘARU
MALLY CLEPER

Determinarea clorului și bromului în compuși organici

D.C. 543.257.1:546.13/.14

A method for the identification and quantitative determination of bromine and/or chlorine in dye compounds is descriebed. The method consists in a Schöniger type combustion followed by a potentiometric titration. When both bromine and chlorine are present, the first potential drop corresponds to Br^- and the second one to Cl^-. If only one halogen species is present, a test solution of NaBr or NaCl must be added. When two potential drops are present, the sample contains the opposite halogen, compared to the added one. The method is useful for structural and quantitative determination of the halogen containing organic compounds.

Într-o serie de compuși organici clorul și bromul reprezintă componente structurale care intră individual sau împreună în molecula compusului considerat. Unele grupe speciale de coloranți unde prezența halogenilor ameliorează o serie de proprietăți importante cum sînt fotostabilitatea și nuanța culorii, constituie o categorie de interes deosebit în practică.

Din punctul de vedere al determinărilor analitice prezintă importanță două aspecte: identificarea naturii halogenului și determinarea cantitativă a acestuia.

În cazul compușilor organici dificultatea principală este legătura carbon-halogen care este foarte puternică și maschează reactivitatea față de reactivii folosiți în mod curent. În acest caz este necesar un proces de combustie care rupe legătura cu atomul de carbon și permite obținerea halogenurii, forma cea mai indicată pentru determinări analitice.

Pentru a efectua procesul de combustie pot fi folosite două metode: bomba Parr și combustia de tip Schöniger. Bomba Parr se bazează pe combustia în oxigen la presiune înaltă a unei cantități relativ mari (circa 1 g) din proba de analizat. Din acest motiv metoda este foarte indicată pentru determinarea urmelor de halogen prezent ca impuritate. Dar pentru coloranții ce conțin cantități mari de halogeni sînt suficiente cantități mici de probă pentru determinarea halogenilor după combustie. Prin metoda de combustie după Schöniger, deși se permite prelucrarea numai a cantităților mici din substanța de analizat, se poate folosi combustia la presiunea normală într-un flacon de sticlă ce conține oxigen, un dispozitiv disponibil în utilajul curent al laboratoarelor [1].

Soluția ce conține produsele de combustie poate fi analizată pentru determinarea Cl^- sau Br^- în formă ionică. În acest scop metoda potențiometrică este indicată atît pentru identificarea halogenului individual, cît și pentru determinarea cantitativă corespunzătoare [2].

În lucrarea prezentă se descrie o metodă aplicată pentru determinarea clorului sau bromului prezenți separat sau împreună. În esență metoda constă dintr-o combustie de tip Schöniger, urmată de o titrare potențiometrică a probei în care se adaugă cantități cunoscute de ioni de halogen în vederea identificării calitative. În aceeași probă sau într-o probă separată se efectuează determinarea cantitativă.

Partea experimentală

Combustia de aproximativ 0,02 g probă a fost efectuată în atmosferă de oxigen într-un vas de sticlă, cu suport din sîrmă de platină pentru atașarea hîrtiei ce conține proba. Ca soluție absorbantă a produselor de combustie s-a folosit o soluție apoasă de perhidrol alcalinizată. În cazul bromului s-a adăugat la această soluție sulfat de hidrazină pentru conversia bromului elementar în bromură.

Titrarea potențiometrică s-a efectuat într-un vas de sticlă cu agitator magnetic avînd un electrod de argint în calitate de electrod sensibil și o punte de sare umplută cu KNO_3 pentru legarea electrică la un electrod de calomel. Titrarea a fost electuată cu o soluție de $AgNO_3$, 0,01 M. Tensiunea celulei a fost măsurată cu un potențiometru digital de precizie RADELKIS tip OP-208.

Rezultate experimentale

Au fost analizate trei categorii de compuși organici conținînd halogeni: $Cl^- + Br^-$; Br^-; Cl^-. Dacă sînt prezenți împreună Cl^- și Br^-, primul salt de potențial este dat de precipitarea AgBr, iar al doilea de precipitarea AgCl [2]. În cazul unei singure specii de halogenură s-a adăugat o soluție conținînd numai Cl^- sau Br^- pentru a identifica această specie.

Compușii cu brom și clor. Pentru un colorant avînd formula generală $C_mH_nO_pN_qX_rY_s$ a cărui structură s-a putut determina folosind o serie de metode, problema a fost să se determine dacă $X_r = Y_s = (r+s)$ Cl^- sau $X_r = r$ Cl^- și $Y_s = s$ Br^-. Analiza s-a efectuat după cum urmează. Cantitatea de 0,0267 g din probă a fost combustionată după metoda Schöniger [1]. Soluția ce conține produsele de combustie a fost analizată folosind o soluție 0,01 N $AgNO_3$. Pentru a găsi valoarea potențialului corespunzătoare punctului de echivalență al titrării s-a analizat o soluție ce conținea cantități cunoscute de Br^- și Cl^-. Rezultatele obținute sînt prezentate în figura 1. După cum este în general cunoscut primul salt de potențial corespunde precipitării AgBr, iar al doilea AgCl. În figura 1, curba *1* corespunde titrării probei de colorant, curba *2* titrării soluției-eta-

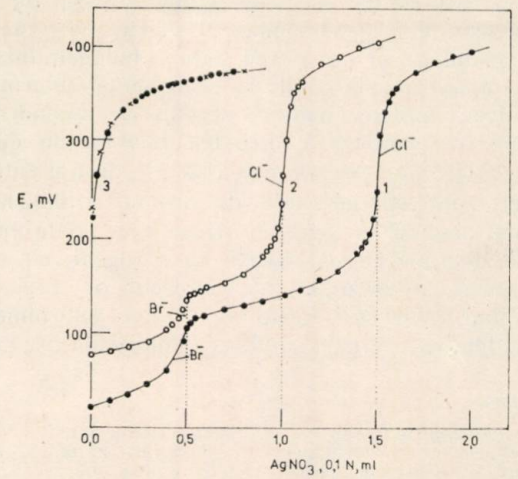


Fig. 1. Curbe de titrare potențiometrică în probe ce conțin brom și clor:
1 — proba de colorant titrată după combustia de tip Schöniger; *2* — soluție etalon de $Br^- + Cl^-$; *3* — soluție de absorbție a produșilor de combustie.

lon și curba *3* soluției folosite pentru absorbția produșilor formați în timpul combustiei Schöniger. După cum rezultă din figura 1, curba *1*, cantitatea de Cl^- este egală cu de două ori cantitatea de Br^-. Prin urmare $X_r = r\ Cl^-$ și $Y_s = s\ Br^-$, iar $s = r/2$.

Luîndu-se în considerație greutatea moleculară a colorantului (circa 478) în ipoteza $r = 2$ și $s = 1$ se obțin valorile indicate în tabelul 1: Br = 16,1% și

Tabelul 1

CONȚINUTUL DE BROM ȘI CLOR ÎNTR-UN COLORANT CU GREUTATE MOLECULARĂ DE CIRCA 570, DETERMINAT PRIN TITRARE POTENȚIOMETRICĂ DUPĂ COMBUSTIE SCHÖNIGER

Coeficient	Halogen	Conținutul calculat de halogen, %	Conținutul găsit potențiometric, %	Eroare, %
$s = 1$	Br	16,5	16,1	−2,43
$r = 2$	Cl	14,7	14,4	−2,03

Cl = 14,4%. Aceste valori sînt foarte apropiate de cele calculate. Rezultă că molecula colorantului analizat conține un atom de brom și doi atomi de clor.

Compușii cu brom. S-a analizat un colorant cu formula generală $C_mH_nO_pN_qX_r$. Și în acest caz s-a putut determina prin metode diferite formula structurală; problema rămasă final a fost să se determine dacă $X_r = r\ Br^-$ sau $X_r = r\ Cl^-$, ceea ce implică atît o determinare calitativă, cît și una cantitativă. În acest scop s-au combustionat trei probe de 0,0287, 0,0290 și 0,0243 g, folosind metoda Schöniger.

Prima probă (0,0287 g) a fost titrată după combustie fără nici un adaos cu 0,2 ml soluție $AgNO_3$ 0,1 M (fig. 2, curba *1)*. În a doua probă (0,0243 g) s-au adăugat 0,1 ml soluție NaCl 0,1 M. După cum se vede din figura 2, curba *2* în acest caz apar două salturi de potențial. Primul salt, după adaosul a 0,17 ml $AgNO_3$ 0,1 M, corespunde titrării ionului Br^-, iar, al doilea salt de potențial, la 0,27 ml corespunde titrării ionului Cl^-. Diferența între cele două puncte de echivalență 0,27—0,17 = 0,1 ml $AgNO_3$ 0,1 M corespunde cantității adăugate de ion Cl^-, ceea ce reprezintă dovada că proba analizată de colorant conține numai brom. În fine la a treia probă (0,0290 g) s-au adăugat 0,1 ml de soluție NaBr 0,1 M. Pe curba *3* din figura 2 se remarcă existența unui singur salt de potențial la un volum de 0,27 ml $AgNO_3$ 0,1 M. Și acest rezultat confirmă că proba analizată conține numai Br^-, iar volumul de soluție folosit pentru titrare este 0,27—0,1 = 0,17 ml, rezultat egal cu acela obținut în cazul primei probe, care are practic aceeași greutate cu proba a treia. În tabelul 2

Tabelul 2

CONȚINUTUL DE BROM GĂSIT ÎNTR-UN COLORANT ORGANIC PRIN TITRARE POTENȚIOMETRICĂ DUPĂ COMBUSTIE SCHÖNIGER

Conținutul de brom calculat, %	Conținutul găsit potențiometric, %	Eroarea, %
5,7	5,58	−2,2
5,7	5,58	−2,2
5,7	5,60	−1,8

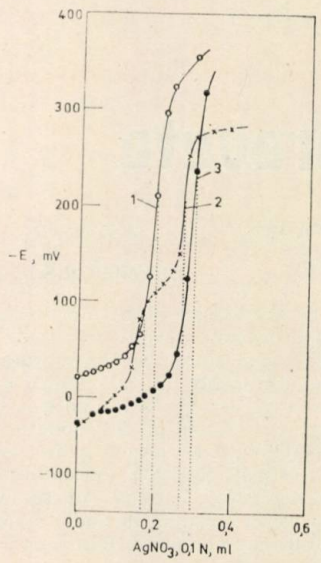


Fig. 2. Curbe de titrare potențiometrică pentru identificarea și dozarea B^-:
1 — proba de colorant combustionat fără adaos; *2* — proba combustionată + 0,1 ml NaCl 0,1 M; *3* — proba combustionată + 0,1 m NaBr 0,1 M.

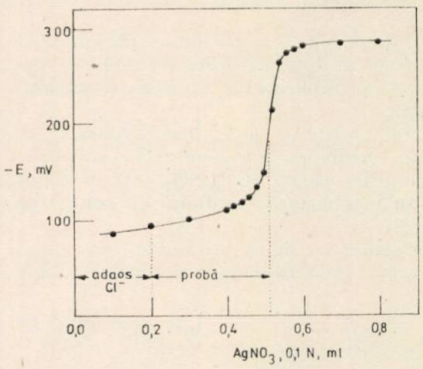


Fig. 3. Curba de titrare potențiometrică a unui colorant ce conține clor; la proba combustionată s-au adăugat 0,2 ml NaCl, 0,1 M.

se arată o comparaţie între rezultatele găsite potenţiometric şi conţinutul prezumptiv pe baza conţinutului efectiv de colorant al probei diluat cu agent de dispersie de tip lignosulfonic. Ţinînd seamă de concentraţia colorantului procentul de clor găsit corespunde prezenţei în probă a unui singur atom de clor şi deci $r = 1$ în formula brută generală a colorantului.

Compuşi care conţin clor. S-a analizat acelaşi tip de colorant ca în cazul precedent. S-a combustionat o probă de 0,0271 g după care în soluţia de absorbţie s-au adăugat 0,2 ml NaCl 0,1 M. Curba de titrare, reprezentată în figura 3 arată un singur salt de potenţial; în consecinţă numai clorul este prezent în probă. Ţinînd seamă de clorul adăugat, volumul de $AgNO_3$ 0,1 M folosit pentru titrare este de 0,31 ml, ceea ce corespunde unui conţinut de clor în probă de 3,92% Cl^-. Valoarea calculată a clorului în colorantul diluat cu agent de dispersie este de 3,85%. Rezultă că eroarea de determinare este de +2,8%, iar $r = 1$ în formula brută a colorantului.

Concluzii

Folosind o combustie de tip Schöniger urmată de o titrare potenţiometrică [3—12] este posibil să se identifice dacă în probă se găseşte clorul şi bromul, fiecare separat sau împreună. În acest scop o cantitate determinată de soluţie etalon de Br^- sau Cl^- trebuie să se adauge în soluţia obţinută după combustia probei. Considerînd poziţia saltului de potenţial este posibil să se determine natura halogenului din proba analizată. Punctul de echivalenţă determinat prin titrare potenţiometrică permite de asemenea o determinare cantitativă. Eroarea relativă de determinare este în general de ordinul a 2%, dacă greutatea probei combustionate este de ordinul a 0,0200 g. Metoda descrisă în lucrarea prezentă se poate aplica atît la determinări cantitative de halogeni, cît şi la determinări structurale ale moleculelor organice, ştiut fiind că de obicei este dificil să se determine cu certitudine natura halogenului din molecula organică.

Bibliografie

1. SCHÖNIGER, W., Microchim. Acta (Wien), 1955, p. 123.
2. BĂNĂŢEANU, I., CĂLUŞARU, A. şi SLABU, Z. Metode fizico-chimice de analiză, Ed. tehnică, Bucureşti, 1961, p. 101.
3. KERUS, J. R., Tehn. Rept., AFMLTR-68-273, 1969.
4. CELON, E. şi MARANGONI, G. Gazz. chim. Ital., **99**, 1969, p. 521.
5. BIGOIS, M. şi LEVY, R., Bull. Soc. Chim. France, 1970, p. 388.
6. PAPAY, M. K. şi MAZOR, L. Magy. Kem. Lap., **24**, 1969, p. 62.
7. CELON, E. şi BRESADOLAR, S., Mikrochim. Acta (Wien), 1969, p. 441.
8. DE BOER şi VISSER, J. F., Analyst, **93**, 1968, p. 56.
9. PIETROGRADE, A. şi DALLA FINI. F. Mikrochim. Acta (Wien), 1967, p. 1168.
10. FEDOSEEV, P. N. şi OSADHII, V. D. Iz-vo Jyssh. Uzbech. Zaved. Technol. Legk. Prom., 1969, p. 57.
11. BIGOS, M., LEVY, R. şi MARZIN. M. Bull. Soc. Chim. France, 1970, p. 388.
12. STEYERMARK, M., J. Ass. analyt. Chem., 55, 1972, p. 680.

* * *

brevete

PROCEDEU DE PREPARARE A 2-BROMBUTANULUI

BREVET R.S.R. Nr. 63543

Invenţia se referă la un procedeu de obţinere a 2-brombutanului în care se aduc în reacţie bromură de sodiu şi acid sulfuric concentrat la temperatura de 25—40°C, după care se adaugă alcool butilic secundar şi se ridică treptat temperatura la 60—65°C, menţinînd-o la această valoare timp de 8 ore, apoi amestecul de reacţie se răceşte, se separă cristalele de $NaHSO_4$, iar stratul organic constituit din 2-brombutanul brut se spală cu H_2SO_4 concentrat, se neutralizează cu Na_2CO_3 pînă la *p*H 6,5—7, după care se spală cu soluţie de NaCl 5% şi se usucă pe sulfat de sodiu anhidru.

2-Brombutanul este folosit ca intermediar în sinteza organică.

Procedeul conform invenţiei prezintă următoarele avantaje:

— prepararea acidului bromhidric şi bromurarea alcoolului sec-butilic se efectuează într-o singură fază tehnologică, evitînd toate cheltuielile implicate de prepararea separată a soluţiei de HBr 48%;

— randament ridicat şi puritate avansată a produsului;

— creează posibilitatea îndepărtării olefinelor şi alcoolului nereacţionat prin spălare cu H_2SO_4, fără a se produce emulsionare, prin îndepărtarea aciditătii cu soluţie de NaCl 5% — Na_2CO_3 2%;

— valorificarea acidului bromhidric din masa reziduală, prin prepararea bromurii de etil, intermediar utilizat în sinteza organică.

Dosar nr. 75225
Data înregistrării: 22.06.1973
Data publicării: 08.03.1978
Int. Cl.[2]: C 07 C 19/02
Titular:
Institutul de cercetări chimico-farmaceutice, Bucureşti.

PROCEDEU DE PREPARARE A COMPRIMATELOR CU IZOBUTIRAT DE SODIU

BREVET R.S.R. Nr. 64119

Invenţia se referă la un procedeu de preparare a comprimatelor cu izobutirat de sodiu, în care condiţionarea se realizează prin asocierea acestei substanţe active în proporţie de 10—50%, trecută prin sita cu 97,4 ochiuri/cm² şi conservată în mediu lipsit de umiditate, cu un amestec de adjuvanţi trecuţi prin sitele cu 97,4 ochiuri/cm² şi 2434 ochiuri/cm², format din 10—50% caolin, 5—30% carbonat de calciu, 5—30% carbonat de magneziu, 0,10—2% bioxid de siliciu, 0,50—3% talc, 0,10—3% stearat de magneziu şi 0,0002 g ulei de mentă, amestecul final omogenizat în atmosferă uscată fiind comprimat direct.

Comprimatele cu izobutirat de sodiu se administrează pe cale bucală în tratamentele care determină scăderea colesterolului şi a acizilor graşi din sînge.

Avantajele invenţiei sînt:

— se foloseşte comprimarea directă, obţinîndu-se forme mai uşor de administrat şi stabile în timp;

— amestecul de adjuvanţi propus ameliorează neajunsurile legate de proprietăţile substanţei active (higroscopicitate avansată şi gust neplăcut).

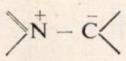
Dosar nr. 81656
Data înregistrării: 15.03.1975
Data publicării: 20.03.1978
Int. Cl.[2]: A 61 K 9/20
Titular:
Întreprinderea de medicamente, Bucureşti.

scurte comunicări

MARIA CAPROȘU, RALUCA MOCANU și MAGDA PETROVANU

Asupra bazicității unor 1-metilftalaziniu-ilide

Este cunoscut faptul [1] că, în cazul azot-ilidelor, principalul factor de stabilizare a moleculelor îl constituie atracția electrostatică dintre o grupare „oniu" și un carbanion:



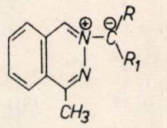
O ilidă mai stabilă este, bineînțeles, mai puțin reactivă atunci cînd carbanionul ilidic are o nucleofilicitate mai scăzută, în comparație cu o ilidă mai puțin stabilă. În cazul cînd gruparea cationică rămîne nemodificată, într-o serie de ilide analoage, se poate stabili o gradație a stabilității acestora în funcție de nucleofilicitatea carbanionului.

După cum au demonstrat S p e z i a l l e și R a t t s [2], în cazul unor fosfor-ilide, nucleofilicitatea carbanionului este rezultanta mai multor factori, dintre care, bazicitatea joacă rolul determinant. Se poate deci stabili o corelație între nucleofilicitatea și bazicitatea ilidelor, lucru constatat și de alți autori la unele azot-ilide [3, 4].

Rezultate experimentale și discuții

În această lucrare se stabilește o corelație între structura și reactivitatea unor 1-metilftalaziniu-ilide, prin evaluarea nucleofilicității carbanionului ilidic.

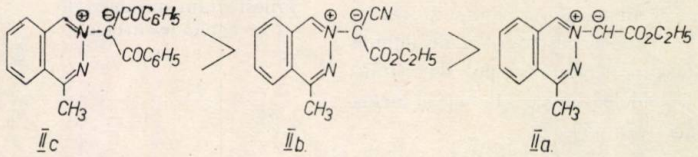
Au fost luate în considerație următoarele ilide: 1-metilftalaziniucarbetoxi-metilida IIa, 1-metilftalaziniuciancarbetoxi-metilida IIb, 1-metilftalaziniudi-benzoil metilida IIc:



Ia. $R = HR_1 = CO_2C_2H_5$
Ib. $R = CNR_1 = CO_2C_2H_5$
Ic. $R = R_1 = COC_6H_5$

II (a,b,c)

Pornind de la considerațiile teoretice expuse, autorii și-au propus să evalueze nucleofilicitatea ilidelor IIa, IIb și IIc prin determinarea bazicității lor, care, la rîndul ei, poate fi dedusă din valoarea *p*Ka- acizilor conjugați. O valoare scăzută a *p*Ka acidului corespunde unei ilide mai puțin bazice, și invers, o ilidă cu un *p*Ka mare este mai bazică. Corelînd cu structura se poate afirma că o bazicitate slabă a carbanionului este rezultanta unei delocalizări puternice a sarcinii anionice, datorită influenței radicalilor R și R_1 substituiți la carbanionul ilidic.



IIc > IIb > IIa

S-au determinat valorile *p*Ka acizilor conjugați și constantele de bazicitate ale ilidelor IIa, IIb și IIc prin titrare *p*H-metrică.

Ilidele IIa, IIb, IIc și sărurile lor cu acid bromhidric au fost solvite în alcool metilic (concentrație = 0,01 M) și au fost titrate, după caz, cu soluție de acid percloric sau, respectiv, hidroxid de potasiu în alcool metilic.

Datele experimentale au fost corectate corespunzător mediului de reacție folosit, după care s-au calculat *p*Ka-urile și constantele de bazicitate, considerînd constanta de autoprotoliză a alcoolului metilic ca fiind egală cu 2.10^{-17}.

În tabelul 1 sînt înscrise valorile constantelor de bazicitate ale ilidelor IIa, IIb, IIc și ale *p*Ka- acizilor lor conjugați la 22°C.

Din examinarea valorilor *p*Ka- și a constantelor de bazicitate din tabelul 1, se poate stabili următoarea serie descrescătoare a stabilității ilidelor studiate:

Soluțiile ilidelor (IIa, IIb și IIc), de concentrație 0,01 M, în metanol, s-au titrat *p*H-metric cu o soluție 0,01 M de $HClO_4$ în același solvent. Titrările sînt reversibile.

Sărurile ilidelor corespunzătoare, în soluții de 0,01 M (metanol), au fost de asemenea titrate *p*H-metric cu o soluție de KOH, 0,01 M, în metanol.

Ambele serii de titrări s-au făcut la un aparat *p*H-Meter Radiometer-26.

Tabelul 1

Nr. crt.	Ilida	*p*Ka	Kb
1	1-Metilftalaziniudibenzoil-metilida (IIc)	1,6 ± 0,1	$(7,9 \pm 0,2)\cdot10^{-16}$
2	1-Metilftalaziniuciancarbetoxi-metilida (IIb)	1,92 ± 0,1	$(1,7 \pm 0,2)\cdot10^{-15}$
3	1-Metilftalaziniucarbetoxi-metilida (IIa)	5,02 ± 0,1	$(2,1 \pm 0,2)\cdot10^{-12}$

Concluzii

S-a stabilit o corelație între structura și reactivitatea unor 1-metilftalaziniu-ilide (tabelul 1 — IIa, IIb, IIc), evaluîndu-se nucleofilicitatea carbanionului ilidic. Aceasta s-a realizat pe calea titrării *p*H-metrice, determinîndu-se bazicitatea ilidelor prin calcularea *p*Ka- acizilor lor conjugați.

Bibliografie

1. DOERING, W. E. și HOFFMANN, K. C. J. Amer. Chem. Soc., 77, 1955, p. 521.
2. SPEZIALLE, A. J. și RATTS, K. W. J. Amer. Chem. Soc., 85, 1963, p. 2790.
3. GRAYP. și WAYNE K. J. Org. Chem.
4. ZUGRĂVESCU, I. și PETROVANU, M. „Chimia N-ilidelor", Ed. Academiei, București, 1974.

VALERIA RUS

Determinarea unor erbicide ureice prin cromatografie de lichide de înaltă performanță

Cromatografia de lichide de înaltă performanță se bucură de un interes crescut în analiza compușilor organici, inclusiv în domeniul determinării reziduurilor de pesticide. În determinarea directă a erbicidelor ureice prin cromatografie în fază gazoasă se ivesc dificultăți din cauza descompunerii lor termice la temperatura de lucru. Folosind cromatografia de lichide de înaltă performanță se pot determina direct erbicidele ureice [1—4] și metaboliții acestora [5].

În lucrare se prezintă condițiile experimentale de determinare a unui număr de 8 compuși, derivați de uree, prin cromatografie de lichide cu fază inversă.

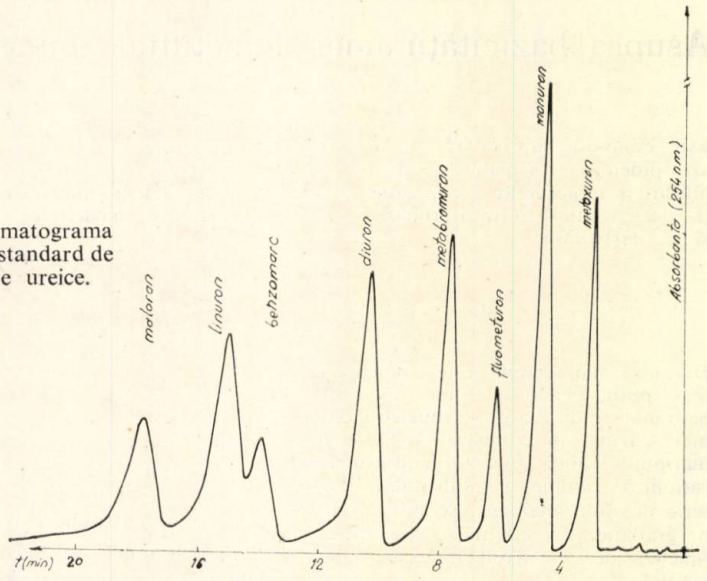


Fig. 1. Cromatograma amestecului standard de erbicide ureice.

Partea experimentală

Aparatura și condițiile de lucru au fost următoarele:

— cromatograf de lichide de presiune medie Pye Unicam LC 20 (presiunea maximă admisă în sistem este 160 atmosfere);

— detector UV (254 nm); volumul celulei: 8 μl;

— coloană de oțel inox (l=25 cm; d.i. =3,4 mm), umplută cu fază staționară inversă chimic legată: Vydac ODS 10 μm;

— eluent: metanol-apă 1:1; debitul de eluție 0,84 ml/min.;

— solvent pentru probă: metanol;

— cantitate injectată: 5 μl, cu seringă de presiune

Soluția-standard de erbicide în metanol conține: metoxuron, monuron, fluometuron, metabromuron, diuron, benzomarc, linuron și maloran în concentrație de 20 ng/μl.

Rezultate și discuții

În figura 1 se prezintă cromatograma amestecului-standard de erbicide ureice în condițiile cromatografiei de lichide cu fază inversă descrise anterior.

În tabelul 1 se dau timpii și volumele de reținere ale celor 8 compuși, determinați în aceleași condiții experimentale. În general în cromatografia de lichide se preferă folosirea volumului de reținere, deoarece acesta rămîne constant chiar dacă debitul de eluție variază, pe cînd timpul de reținere se modifică odată cu modificarea debitului.

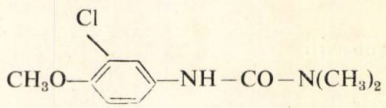
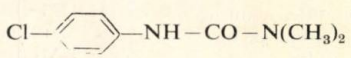
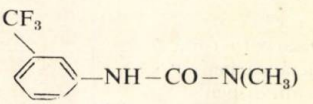
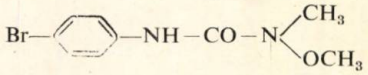
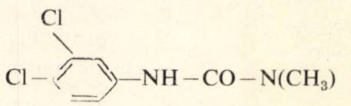
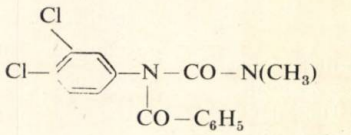
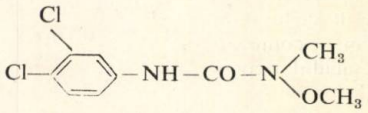
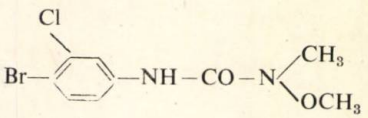
Se apreciază [6] că la separarea compușilor unei probe, prin cromatografie de lichide cu fază inversă chimic legată, concură trei mecanisme:

— repartiția componenților între faza mobilă și faza staționară;

— adsorbția compușilor din probă pe suportul nepolar;

Tabelul 1

TIMPII ȘI VOLUMELE DE REȚINERE AI ERBICIDELOR UREICE DETERMINAȚI PRIN CROMATOGRAFIE DE LICHIDE DE ÎNALTĂ PERFORMANȚĂ

Compus	Formula chimică	t_R (min)	V_R (ml)
Metoxuron		3,30	2,77
Monuron		4,88	4,10
Fluometuron		6,57	5,52
Metabromuron		8,03	6,75
Diuron		10,73	9,01
Benzomarc		14,37	12,07
Linuron		15,38	12,92
Maloran		18,42	15,47

— repartiția componenților între faza mobilă și stratul format la suprafața fazei staționare, ca urmare a adsorbției fazei mobile la suprafața adsorbentului; În această situație, a prevedea, sau chiar a interpreta o separare, este mult mai dificilă decît în cromatografia în fază gazoasă.
Din datele experimentale prezentate se constată separarea completă a compușilor ureici cu excepția unei parțiale suprapuneri a linuronului peste benzomarc. Separarea acestor doi compuși se poate optimiza prin creșterea procentului de apă în metanol. Pe de altă parte, creșterea conținutului în apă al eluentului conduce la creșterea timpului de analiză, aceasta, cu atît mai mult cu cît creșterea debitului este limitată de presiunea maximă (160 atm.) admisă în sistem. Determinarea directă a erbicidelor ureice prin cromatografie de lichide de înaltă performanță cu fază inversă, prezintă avantajul net, că timpul de analiză este foarte redus comparativ cu alte metode folosite la determinarea acestor compuși. Practic separarea celor 8 compuși are loc în condițiile prezentate în aproximativ 19 minute.
Sensibilitatea detectorului UV (254 nm) pentru compușii studiați este bună, fapt ce face ca limitele de detecție exprimate prin cantitatea de compus pentru care raportul semnal/zgomot este egal cu 2, să se situeze între 5 ng pentru monuron și 20 ng pentru maloran.

Concluzii

Folosirea cromatografiei de lichide de înaltă performanță cu fază inversă, în condițiile experimentale descrise, permite separarea unui amestec complex a unora dintre cele mai utilizate erbicide ureice. Limitele de detecție, relativ mici (5—20ng) prezintă garanția utilizării cu succes a acestei metode în analiza reziduurilor de erbicide în sol și produse agroalimentare. De asemenea metoda poate fi folosită și în controlul produselor formulate, destinate agriculturii.

Bibliografie

1. SMITH, A. E., LORD, K. A., J. Chromatog. **107**, 1975, p. 407.
2. PRIBYL, J., HERZEL, F., J. Chromatog. **125**, 1976, p. 487.
3. LAWRENCE, J. F., J. Assoc. Offic. Anal. Chem. **59**, 1976, p. 1066.
4. BYAST, T. H., J. Chromatog. **134**, 1977, p. 216.
5. PRIBYL, J., Chromatographia, **10**, 1977, p. 753.
6. COLIN, H., GUIOCHON, G., J. Chromatog. **141**, 1977, p. 289.

* * *

NELU GRÜNBERG, PETRU HALGA, CRISTINE KONNERT

Separarea aflatoxinelor B_1 și G_1 pe straturi de pulbere de sticlă impregnate cu poliamidă

Aflatoxinele B_1, B_2, G_1 și G_2, sînt metaboliți exogeni ai unor fungi ca: *Aspergillus flavus*, *Aspergillus parasiticus* [1]. Descoperite inițial în făină de arahide și apoi în unele cereale mucegăite [2], aflatoxinele prezintă importanță deosebită, din cauza efectelor lor cancerigene [3,4].
Dintre aflatoxinele cunoscute pînă în prezent [5], aflatoxinele B_1 și G_1 s-au dovedit a fi cele mai toxice [6], fapt pentru care au fost îndelung studiate [7,8].
Se cunoaște faptul că, aflatoxina B_1, se cuplează cu molecula de *ADN* în procesul de autoduplicare al acestuia, alterînd mesajul genetic; în același timp se reduce sinteza de *ARN* citoplasmatic și de *ATP* mitrocondrial, inhibîndu-se acțiunea *ARN* mesager [9]. Introduse în organismul animal prin intermediul furajelor alterate, aflatoxinele B_1 și G_1, suferă acțiunea proceselor metabolice și pot fi eliminate prin lapte sub forma unor produse de hidroxilare (aflatoxinele M) [10].
Avînd în vedere cele arătate și faptul că incidența aflatoxinelor B_1 și G_1 în nutreturi este mai mare decît a celorlalte aflatoxine [11], ne-am propus ca primă etapă, un studiu al acestora.
Metodele de separare și determinare a lor sînt cele cromatografice: cromatografia în strat subțire (CSS) utilizînd ca fază staționară silicagel [12, 13, 14] și recent cromatografia de lichide de înaltă presiune [15].
În această lucrare se prezintă rezultatele obținute în urma separării aflatoxinelor B_1 și G_1 prin CSS utilizînd ca fază staționară straturi de pulbere de sticlă impregnate cu poliamidă.

Metoda și materialele utilizate

În experimentările efectuate s-au utilizat plăci de dimensiunea 10×14 cm avînd ca fază staționară straturi de pulbere de sticlă impregnate cu poliamidă (puse la dispoziție de Laboratorul de cercetări de chimie analitică Cluj-Napoca).
Fazele mobile utilizate pentru developarea cromatoplăcilor au fost cele indicate în tabelul 1.
Pentru experimentări s-au folosit aflatoxinele B_1 și G_1, produse de import în soluții cloroformice, avînd concentrația de 0,5 μg/ml.
Detectarea compușilor s-a făcut în lumină UV la $\lambda = 366$ nm. La această lungime de undă aflatoxina B_1 prezintă o fluorescență albastră, iar aflatoxina G_1 o fluorescență verde [16].
Cromatografia s-a făcut ascendent în vase cromatografice Camag.
Aplicarea probelor s-a făcut cu ajutorul unei micropipete la doi centimetri de marginea inferioară a plăcii.

Rezultate și discuții

Valorile R_f ale aflatoxinelor B_1 și G_1 în cele patru faze mobile experimentate sînt arătate în tabelul 2.
Din tabelul 2 se observă că separarea cea mai bună s-a obținut cu faza mobilă 1. Petele au avut formă eliptică, bine conturată, cu axa mare a elipsei paralelă cu frontul solventului.

Tabelul 1

FAZELE MOBILE UTILIZATE ÎN DEVELOPAREA CROMATOPLĂCILOR

Nr. crt.	Faza mobilă	Proporția *v/v*
1	toluen-acetat de etil-acid formic-eter etilic [16]	5:4:1:1
2	alcool metilic-cloroform-acid acetic	8:45:2
3	alcool metilic-benzen-acid acetic	8:45:4
4	acetonitril-cloroform-alcool etilic-benzen-acetat de etil	1:6:0,3:2:1

Tabelul 2

VALORILE R_f ALE AFLATOXINELOR B_1 ȘI G_1 ÎN FAZELE MOBILE UTILIZATE

Faza mobilă / Aflatoxina	1	2	3	4
	Valori R_f			
B_1	0,52	0,73*	0,89*	0,87*
G_1	0,45	0,71*	0,81*	0,78*

* Petele au prezentat coadă

Cu fazele mobile 2, 3, și 4, separarea a fost necorespunzătoare, petele prezentînd coadă.

Corelînd modul de migrare a aflatoxinelor luate în studiu cu *p*H-ul fazelor mobile, s-a observat că sistemul 1 avînd *p*H = 1, a permis o separare perfectă. O dată cu creșterea valorilor *p*H (sistemul 2, *p*H = 4, sistemele 3 și 4, *p*H = 4,5) separarea a fost slabă. Aceasta arată că, creșterea *p*H-ului duce la interacțiuni mai puternice între faza mobilă și substanțele de separat; în acest fel aflatoxinele sînt antrenate în frontul fazei mobile, interacțiunile cu faza staționară fiind practic eliminate (fazele mobile 2, 3, 4). În cazul fazei mobile 1, al cărei *p*H este puternic acid, acesta produce ruperea legăturilor de hidrogen a lanțurilor de macromoleculă. Ruperea acestor legături dintre lanțurile de polimer favorizează formarea unor interacțiuni noi între grupele C=O ale aflatoxinelor și grupele NH ale fazei staționare. Acest fapt este justificat și de valorile R_f ale aflatoxinelor (mai mici comparativ cu valorile R_f ale aflatoxinelor în celelalte faze mobile).

Timpul de developare pentru toate fazele mobile utilizate, a fost de șapte minute pentru o distanță de 12 cm.

Concluzii

Separarea aflatoxinelor B_1 și G_1 se poate face în condiții bune cu faza mobilă toluen—acetat de etil—acid formic—eter etilic (5:4:1:1 v/v).

Plăcile cromatografice avînd ca fază staționară straturi de pulbere de sticlă impregnate cu poliamidă, asigură o bună separare cu sistemul de solvenți amintit, într-un timp foarte scurt (7 min) fapt ce le recomandă a fi utilizate în separările celor două aflatoxine.

Bibliografie

1. HESSELTINE, C. W., Healt. Lab. Science, **4**, nr. 4, 1967, p. 222.
2. BLOUNT, W. P., Turkeys, **9**, 1961, p. 52.
3. WOGAN, G. N., Cancer Res., **28**, 1968, p. 2282.
4. GALEA, V., PREDA, N., Igiena, **199**, 1970, p. 501.
5. HARTLEY, R.D., NESBITT, B.F., O'KELLY, J., Nature, **198**, 1963, p. 1056.
6. EXARCU, T. I., Patologie biochimică, Ed. Medicală, 1974, p. 895.
7. STOLOFF, L., Clin. Tox., **5**, nr. 4, 1972, p. 465.
8. HESSELTINE, C. W., SHOTWEL, O. L., ELLIS, J. J., Stubllefield, R. D., Bact. Rew., **30**, nr. 4, 1966, p. 795.
9. GELBOIN, H. V., WORTHAM, J. S., WILSON, R. G., FRIEDMAN, M. A., WOGAN, G. N., Science, **154**, 1966, p. 1205.
10. HOLZAPFEL, C. W., STEYN, P. S., PURCHASE, I. F. H., Tetrahedron Lett., **25**, 1966, p. 2799.
11. STUBBLEFIELD, R. D., SHOTWELL, O. L., HESSELTINE, C. W., SMITH, M. L., HALL H. H., Appl. Microbiol., **15**, 1967, p. 186.
12. TENG, J. J., HANZOS, P. C., J.A.O.A.C., **52**, 1969, p. 83.
13. REISS, J., Z. Analyt. Chem., **251**, 1970, p. 306.
14. BENCHAT L. R., SMITH., D. S., YOUNG, C. T., J. Sci. Food. Agric., **25**, 1974, p. 477.
15. STUCK, M. E., NESHEIM, S., BROWN, N.L., POHLAND, A. E., J.A.O.A.C., **59**, 1976, p. 966.
16. GRÜNBERG, N., COMAN, I., POPESCU, O., HALGA, P., Rev. Cercetări agronomice în Moldova, vol. I, 1978, p. 23.

* * *

brevet

PROCEDEU DE OBȚINERE A NITRILILOR GRAȘI MEDII ȘI SUPERIORI

BREVET R.S.R. Nr. 66576

Invenția se referă la un procedeu de obținere a nitrililor grași medii și superiori, pornind de la acizi carboxilici în fază lichidă, în prezența catalizatorilor. Conform invenției, acizii supuși procesului de nitrilare se încălzesc la temperatura de 50 — 150°C, apoi, concomitent cu introducerea catalizatorului care poate fi CaO, $Ca(OH)_2$ sau o sare de Ca, Ni a unui acid gras, se barbotează NH_3, după care temperatura amestecului de reacție se ridică la 270 — 320°C, iar în final se mai adaugă încă 10% din cantitatea inițială de catalizator.

Avantajele invenției sînt următoarele:

— presupune un număr redus de faze, caracterizate printr-o tehnologie simplă, verificată industrial;

— permite reducerea substanțială a timpului de reacție;

— permite obținerea unor randamente înalte, evitînd reacțiile secundare prin modul de introducere al catalizatorului;

— permite distilarea directă și obținerea unor produse de puritate foarte ridicată.

Int. Cl.²: C 07 C 121/10
C 07 C 121/30

Dosar nr. 80479
Data înregistrării: 12.11.1974
Data publicării: 20.03.1978

Titular:
Întreprinderea de săpun „Stela", București.

noutăți pe meridiane

conjunctură economică

Tendințe și perspective în producția mondială de sulf

În următorii doi ani se prevede o creștere a consumului mondial de sulf, ca urmare a tendinței de creștere a producției de îngrășăminte fosfatice, principalul consumator de sulf. În țările capitaliste, din consumul de sulf 51% este preluat de acest sector, care se prevede că se va dezvolta cu un indice mediu anual de creștere de 5—6%, imprimînd consumului de sulf același indice. Pe baza acestor premise se apreciază că în anul 1980 consumul de sulf al țărilor capitaliste pentru industria de îngrășăminte va atinge 21 mil. t. Este de semnalat faptul că această dezvoltare va avea loc în special în țările în curs de dezvoltare din nordul Africii, în India, în Brazilia și în alte țări care au zăcăminte de fosfați naturali și care nu au avut pînă în prezent o industrie proprie de îngrășăminte fosfatice.

În ceea ce privește ceilalți consumatori de sulf, se apreciază că indicele de creștere a consumului va fi pentru următorii doi ani foarte redus, nivelul acestuia menținîndu-se practic la cel actual sau avînd o creștere maximă de 3%/an, în ipoteza că sulful își va găsi largi utilizări în asfaltarea șoselelor. În prezent, după industria îngrășămintelor fosfatice, locul al doilea pe lista consumatorilor îl ocupă industria bioxidului de titan, la care capacitățile instalate nu sînt integral folosite.

În ceea ce privește resursele de sulf, se apreciază că pe plan mondial principalele sporuri de producție se vor realiza prin valorificarea zăcămintelor de sulf nativ, și numai în foarte mică măsură pe pirită sau sulfuri ale metalelor neferoase. Pe baza unor estimări recente se apreciază că producția mondială de sulf nativ va atinge la nivelul anului 1980 36 mil. t, iar consumul mondial, 35,5 mil. t.

În următorii doi ani majoritatea sulfului se va livra fie sub formă lichidă, fie sub formă de granule, abandonîndu-se vechea formă de bulgări sau praf.

O schimbare a structurii geografice a consumatorilor de sulf se întrevede a apărea în perioada 1980—1985, cînd, datorită dezvoltării producției de îngrășăminte fosfatice în Africa, în Asia și în America Latină, consumul de sulf al acestora va spori cu 2,6 mil. t./an. În țările industrializate din vestul Europei se prevede o creștere foarte mică a consumului de sulf, întrucît, chiar în ipoteza creșterii consumului de îngrășăminte fosfatice, aceasta se va realiza nu pe seama dezvoltării unor capacități de producție proprii, ci pe seama importului acestor produse din țările în curs de dezvoltare, care dețin zăcăminte de fosfați și care își creează o industrie de îngrășăminte fosfatice în această perioadă.

De pe acum au fost inițiate în Brazilia, în India, în Mexic, în Venezuela, în Peru, în Orientul Mijlociu și în nordul Africii proiecte de dezvoltare rapidă a industriei de îngrășăminte fosfatice.

În ceea ce privește restul consumatorilor de sulf, indicele anual de creștere a consumului de sulf nu va depăși în perioada 1980—1985 3%/an în țările capitaliste.

La nivelul anului 1985 consumul mondial de sulf este estimat la 46 mil. t, din care, peste 70% vor proveni din sulf nativ. Deși producția de pirită se apreciază că va cunoaște, în valori absolute, o oarecare creștere, ca pondere în producția mondială de sulf ea își va pierde poziția actuală în favoarea sulfului nativ. În perioada 1985—1990, se apreciază că în țările vest-europene producția de pirită va cunoaște o nouă dezvoltare pentru acoperirea necesarului intern, în special în Spania și în Portugalia, ca urmare a creșterii consumului de sulf elementar care se întrevede a se înregistra în continuare în țările în curs de dezvoltare ce dețin zăcăminte de fosfați naturali.

La nivelul anului 1985, se întrevăd noi resurse de sulf, a căror pondere va crește în producția mondială de sulf.

Aceste resurse nu se valorifică pentru a se extrage sulful, ci în scopuri energetice, recuperarea sulfului devenind o necesitate impusă de prevenirea poluării mediului înconjurător. În această situație se va extrage și se va recupera sulful din țițeiurile sulfuroase, din cărbunii cu sulf, precum și din unele șisturi bituminoase ce conțin sulf.

Întrucît după anul 1985 se întrevede o creștere a prețului sulfului în raport cu prețurile celorlalte materii prime, o serie de consumatori de sulf își vor modifica tehnologiile, folosind tehnologii în care să poată renunța la sulf. Pe această linie se înscrie industria bioxidului de titan, precum și cea a nitrofosfaților.

În perioada 1985—1990, în care combustibilii fosili conținînd sulf vor fi valorificați pe scară mult mai largă decît în prezent, țările din Orientul Mijlociu și Canada, care dețin cantități mari de gaze naturale cu sulf, vor deveni, prin desulfurarea acestora, mari producătoare de sulf.

Gazeificarea cărbunilor cu sulf, care după 1985 se apreciază că se va dezvolta pe scară largă, va constitui de asemenea o sursă destul de importantă de sulf.

În această perioadă, principalul consumator de sulf va continua să rămînă tot industria îngrășămintelor fosfatice. Alți consumatori de sulf vor căuta să îmbunătățească tehnologiile actuale în vederea reducerii consumului de sulf sau să le înlocuiască cu tehnologii în care sulful să fie înlocuit cu alt material. Astfel, în industria celulozei se preconizează reducerea consumului de sulf, iar în cea a bioxidului de titan, renunțarea la sulf.

Cu toate acestea, în perioada 1985—1990 se prevede o creștere a consumului mondial de sulf. Un consumator nou se prevede a fi solul arabil sărac în sulf, la care acesta se va administra probabil sub formă de sulfat de amoniu.

La sfîrșitul acestui secol, experții apreciază că consumul mondial de sulf va atinge 100 mil. t. Între 2000 și 2010 creșterea nu va fi substanțială, dar ponderea sulfului recuperat din combustibili fosili va spori substanțial. În această perioadă se apreciază că consumul de sulf se va stabiliza și prețul sulfului va spori datorită dificultăților de obținere, respectiv consumul de energie necesar, al cărei preț se prevede a crește.

* * *

tehnico-științifice

Perspective energetice și industria chimică

În începutul acestui an, la Paris a avut loc un simpozion cu tema: Situația energetică la nivelul anului 2000. Din lucrările prezentate s-au desprins unele aspecte cu privire la tendința de dezvoltare a industriei energetice pe plan mondial în următoarele decenii.

În domeniul industriei energetice se remarcă pe plan mondial o mare inerție, fapt ce face ca între momentul luării unei decizii și aplicarea ei pe scară largă să treacă un număr mare de ani, cîteodată chiar și un deceniu. Această inerție se datorește în special faptului că echipamentele energetice sînt de regulă foarte costisitoare și au o durată de utilizare îndelungată.

Astfel, deși pe plan mondial în anul 1977 consumul de produse petroliere a scăzut în medie cu 5%, față de anul 1973, cînd prețul țițeiului a crescut de aproape trei ori, au continuat să fie puse în funcțiune termocentrale pe hidrocarburi în țările Pieței comune, datorită faptului că acestea au fost începute înainte de criza țițeiului.

Trebuie arătat faptul că, în medie, între luarea deciziei și punerea în funcțiune a unei centrale nucleare trec șapte ani, că între începerea explorării și punerea în exploatare a unui nou zăcămînt de țiței sau de gaze naturale trec zece ani și că între prospectarea geologică și exploatarea la capacitate industrială a unui zăcămînt de cărbuni trec, de asemenea, zece ani.

Din aceste motive politica în domeniul energeticii pe plan mondial, pentru a fi eficientă, trebuie să fie de lungă durată, să fie consecventă și să prevadă din timp adaptările necesare noilor posibilități de alimentare cu resursele necesare.

De asemenea ea impune o viziune pe termen lung, în ceea ce privește fabricarea de echipamente energetice.

Toate aceste trăsături caracteristice ale industriei energetice explică elaborarea în ultimii ani a numeroase studii prospective în domeniul energiei. Din aceste lucrări se desprinde o concluzie unică, și anume că evoluția sistemului energetic mondial în viitorii douăzeci și cinci de ani va fi sensibil diferită de cea care a avut loc în anii care au precedat criza petrolului.

De fapt, în perioada 1950—1975, consumul mondial de energie a crescut regulat în medie cu 5%/an, la sfîrșitul perioadei amintite triplîndu-se, în comparație cu începutul acesteia. Consumul mondial de energie cumulat pe cei douăzeci și cinci de ani reprezintă circa 90 mrd.t echivalente de țiței. Dacă în continuare, ritmul de creștere a consumului de energie s-ar menține constant pe plan mondial între anii 1975 și 2000, consumul ar atinge 280 mrd.t echivalente de țiței, iar între 1975 și 2020, 800 mrd.t echivalente de țiței.

O astfel de evoluție este, însă incompatibilă cu perspectivele resurselor energetice, deoarece se constată o tendință de plafonare a producției de combustibili. Cel mai răspîndit combustibil fosil de pe glob îl constituie cărbunele, ale cărui rezerve geologice sînt estimate la 7000 mrd. t echivalente de țiței, din care rezervele exploatabile din punct de vedere tehnic și economic sînt estimate la numai 450 mrd t echivalente de țiței, ceea ce la ritmul actual de producție ar constitui pentru omenire o rezervă pentru 250 de ani.

Datorită faptului că acest combustibil constituie o sursă energetică sigură, pentru cerințele energeticii mondiale, producția de cărbuni ar trebui să se dubleze pînă în anul 2000 și să se tripleze pînă în anul 2020.

Creșterea producției de cărbuni într-un asemenea ritm depinde, însă, de condițiile tehnice de exploatare a zăcămintelor, precum și de condițiile ecologice.

În ceea ce privește resursele mondiale de țiței acestea sînt evaluate la 250—300 mrd. t, cantitate din care jumătate se găsește sub apă. Creșterea producției de țiței pe plan mondial pînă la sfîrșitul acestui secol trebuie să se realizeze atît prin creșterea gradului de recuperare a țițeiului din zăcămintele existente de la 25%, cît este în medie astăzi, la 40% în anul 2000, cît și prin descoperirea unor noi zăcăminte, la care costurile de explorare și de exploatare vor fi inerent mai mari decît cele actuale.

Menținerea pe plan mondial a unui ritm de producție constant pe o perioadă mai îndelungată va duce la necesitatea plafonării producției mondiale de țiței la 4—5 mrd.t/an, către anul 1990. Această producție poate fi limitată atît prin posibilitățile tehnice de exploatare a zăcămintelor, cît și faptului că unii producători care dețin zăcăminte mari pot în mod voluntar să limiteze ritmul de extracție. În ceea ce privește gazele naturale, situația este similară cu cea a țițeiului. Rezervele mondiale, confirmate, de gaze naturale sînt de ordinul a 60 mrd. t echivalente de țiței, iar rezervele totale, de ordinul a 250 mrd. t echivalente de țiței. Producția mondială de gaze naturale este de ordinul a 1,2 mrd. t echivalente de țiței anual și se prevede că aceasta va spori continuu pentru a atinge circa 3 mrd. t echivalente de țiței în anul 2000. Producția de gaze naturale depinde, însă, în mai mare măsură decît cărbunele și țițeiul de rețelele de transport maritime și terestre și de existența unor contracte de aprovizionare pe termen lung.

Din examinarea acestor studii de prognoză rezultă că, pe plan mondial, producția totală de combustibili fosili nu poate depăși în anul 2000 13 mrd. t echivalente de țiței, în timp ce necesarul, păstrînd ritmul de creștere anual din perioada 1950—1975, este de ordinul a 18 mrd. t echivalente de țiței.

Această diferență implică o restructurare a întregii industrii energetice în anii care urmează. În primul rînd, trebuie găsite soluții potrivite pentru reducerea consumului de energie la actualii consumatori și, în al doilea rînd, trebuie găsite noi resurse de energie.

Experții apreciază că, pe plan mondial, prin creșterea prețului energiei se va putea ajunge la o reducere a consumului cu 20%, respectiv cu peste 3 mrd. t echivalente de țiței. Pe această linie urmează să aibă loc o serie de restructurări de concepție atît în domeniul industriei, cît și al consumului casnic. Reducerile de consum de energie se impun atît în țările dezvoltate, mari consumatoare de energie, cît și în cele în curs de dezvoltare.

Pe linia găsirii unor noi resurse, la nivelul tehnologiilor actuale, se poate afirma că energia nucleară a devenit competitivă cu celelalte resurse energetice în producerea electricității. Ea va putea asigura, după o perioadă de timp mai îndelungată, 50—60% din producția mondială de electricitate. La nivelul anului 2000, energia nucleară va putea acoperi în consumul mondial de energie 1,5—2 mrd. t echivalente de țiței.

În această ipoteză, nevoile de uraniu natural vor crește rapid, atingînd 200 000 t în anul 2000 și, respectiv, 600 000 t în anul 2020. Necesarul de uraniu din prezent și pînă la sfîrșitul secolului este estimat pentru țările capitaliste la 2,5 mil. t, iar pînă în anul 2020, la circa 7 mil. t.

Se așteaptă ca în anii imediat următori să se pună la punct reactoare regeneratoare care să stabilizeze consumul mondial de uraniu.

O altă sursă de energie foarte atractivă o constituie energia solară, care teoretic ar putea satisface singură necesarul de energie al omenirii. Dar introducerea unor astfel de tehnologii noi, care să fie realizabile pe scară largă din punct de vedere tehnic și eficiente din punct de vedere economic, durează cîteva decenii. Din aceste motive, majoritatea experților apreciază că la nivelul anului 2000 energia solară nu va acoperi decît 5% din necesarul energetic al omenirii. În prezent chiar, în țările sud-americane s-a trecut la o intensă producție de alcool etilic prin fermentația trestiei de zahăr și a altor plante bogate în monozaharide, atît în vederea înlocuirii parțiale a benzinei pentru automobile cu alcool, cît și a fabricării etilenei prin deshidratarea alcoolului, înlocuindu-se astfel etilena obți-

nută prin piroliza benzinelor sau a altor hidrocarburi inferioare.

Diminuarea ponderii țițeiului în bilanțul energetic mondial implică însă, modificări importante în structura investițiilor din industria energetică.

Dacă în anii imediat următori cărbunele va putea fi utilizat în termocentralele ce se construiesc pentru obținerea energiei electrice și a aburului necesare industriei și încălzirii locuințelor, într-o perspectivă de mai lungă durată se impun modificări substanțiale în utilizarea lui.

În ultimii ani, pe această linie se efectuează ample cercetări în vederea combustiei cărbunelui în pat fluidizat sau în suspensie cu hidrocarburi lichide, precum și pe linia gazificării sau lichefierii cărbunilor.

În orice caz, în viitor se întrevede o creștere substanțială a volumului comerțului mondial de cărbune și de gaze lichefiate.

Soluțiile privind dezvoltarea industriei energetice diferă, desigur, de la o țară la alta, în funcție de necesități, pe de o parte, și de posibilitățile de asigurare cu resurse, pe de altă parte, astfel că nu se poate pune problema unor soluții unitare.

Dezvoltarea economică și socială a lumii implică, însă, în continuare eforturi importante în domeniul industriei energetice, care trebuie să preceadă toate celelalte ramuri ale industriei consumatoare de energie.

Se prevede că energia hidraulică va deține în continuare un rol marginal în acoperirea necesarului mondial de energie, producția acesteia în anul 2000 înscriindu-se cu aceeași pondere în consumul mondial de energie ca și în prezent, respectiv 6—7%. Pe plan regional, situația se schimbă însă substanțial, în țările în curs de dezvoltare, în care valorificarea energiei hidraulice nu s-a făcut pînă în prezent decît în mică măsură, ea urmînd să joace un rol decisiv în dezvoltarea acestora.

Celelalte resurse naturale de energie, ca energia geotermică, deșeurile agricole și urbane, energia mareelor etc., au un potențial limitat și se pot valorifica numai în țările care dispun de astfel de resurse. Totuși, ele nu trebuie trecute cu vederea, putînd fi deosebit de utile, dacă sînt valorificate integral.

Cu tot numărul mare de resurse energetice existente sau posibil de valorificat în viitorul apropiat, majoritatea experților apreciază că, la nivelul anului 2000, omenirea va continua să rămînă tributară hidrocarburilor pentru a-și acoperi cel puțin 50% din nevoile energetice, față de 66—68% cît se acoperă în prezent. Oricum, pentru asigurarea necesarului de energie pe plan mondial de la sfîrșitul acestui secol, trebuie să se găsească încă din deceniul al optulea noi soluții și să se facă noi investiții de ample dimensiuni, știut fiind faptul că în această ramură durata lucrărilor este mare.

Datorită faptului că industria energetică va continua să rămînă tributară țițeiului, iar industria chimică a devenit în ultimele decenii, prin dezvoltarea petrochimiei, de asemenea tributară țițeiului, s-a creat necesitatea amplificării explorărilor și a găsirii de noi rezerve de hidrocarburi. În tabelul 1 se indică evoluția rezervelor mondiale de țiței în perioada 1950—1974 (mil. t)

Tabelul 1

	1950	1960	Creștere anuală, %	1970	Creștere anuală, %	1974	Creștere anuală, %
Rezerve certe la sfîrșitul anului	10 500	41 000	14,6%	82 900	7,3%	96 200	3,8%
din care: rezerve submarine	—	3 400	—	9 700	11%	15 700	12,8%

Din examinarea acestui tabel rezultă că în perioada 1970—1974 indicele de creștere anuală a rezervelor marine a fost de patru ori mai mare decît cel al rezervelor terestre.

După părerea majorității experților, acest fenomen prezintă o tendință de creștere în perspectivă, așa încît țările industrializate, care dispun de resurse financiare și echipament adecvat, își amplifică eforturile de explorare a coastelor mărilor pe care le dețin.

Franța, de pildă, care nu este exemplul cel mai concludent din acest punct de vedere, a extras din mare 1,98 mil. t țiței în anul 1968, 23,4 mil. t în anul 1975 și, respectiv, 28 mil. t țiței în anul 1976. De atunci volumul extracției a fost în continuă creștere.

Paralel s-au perfecționat și sistemele de foraj marin.

Astfel, de la platformele fixe, din oțel, așezate pe fundul mării pe picioare fixate în sol, cu o adîncime maximă de 260 m, s-a ajuns la platforme semisubmersibile, capabile să funcționeze în regiuni în care marea este foarte agitată, ca recent să se realizeze platforme semisubmersibile cu poziționare dinamică, ce pot fora sub un strat de apă de 1 050 m. Pentru perioada 1982—1983 se prevede realizarea unor astfel de platforme care să foreze sub un strat de apă de 3 000 m. La o astfel de platformă care forează în prezent sub un strat de apă de 950 m posibilitatea de deconectare în cazul unei furtuni neprevăzute sau în cazul apropierii neprevăzute a unui iceberg este foarte rapidă, durata operației de deconectare și de părăsire a locului unde a forat fiind de 33 s.

Din întreaga instalație, tubul de foraj constituie elementul cel mai vulnerabil. Folosirea unor elemente plutitoare din spume sintetice cu densitatea de 0,5 a permis forarea de sonde sub un strat de apă de peste 1000 m și experții apreciază că în următorii ani se va putea fora sub un strat de apă de 2000 m. Nu trebuie omis, însă, faptul că o astfel de instalație de foraj mobilă costă circa 300 mil. franci, iar cheltuielile de exploatare ating 300 000 franci/zi.

În ceea ce privește intervențiile submarine, acestea sînt realizate în prezent la o adîncime de 1000 m cu ajutorul unor submarine autopropulsate conduse din interior de operatori ce trăiesc la presiunea atmosferică și care sînt capabili să acționeze din interiorul acestora asupra instalației de foraj cu ajutorul unor brațe telecomandate.

Exploatarea zăcămintelor de țiței submarine se face cu ajutorul unor platforme metalice, a căror greutate a crescut între anii 1947 și 1977 de la 1 200 la 33 000 t. În Marea Nordului au apărut și platforme din beton, așa-numitele „platforme cu gravitate", care se așează pe sol sub efectul propriei lor greutăți. Practica a dovedit că asemenea platforme sînt utile în fiorduri suficient de adînci, în care ele sînt transportate complet echipate la locul de utilizare. O platformă de beton operînd la 100 m adîncime apă cîntărește 300 000 t.

Toate aceste soluții sînt însă anevoioase și pot fi utilizate în mod eficient numai în cazul existenței unor zăcăminte mari de țiței.

Pentru zăcămintele de țiței submarin de mai mici dimensiuni se recurge la platforme mai ieftine, cu structuri suple, ancorate cu cabluri. Țițeiul extras este transportat fie cu ajutorul unor conducte submarine pînă în apropierea coastei, unde este deversat în bacuri de unde este încărcat în navele petroliere, fie este transportat pe coastă în rezervoare.

În ceea ce privește conductele submarine, acestea sînt confecționate din oțel, betonate la exterior din motive de stabilitate și protecție mecanică și apoi așezate pe fundul apei. Pentru adîncimi mici, ele se montează cu ajutorul unor corpuri plutitoare, care permit asamblarea tronsoanelor înainte de scufundare. Prin acest procedeu a devenit posibilă pozarea a 4 000 m conductă pe zi, dar la adîncimi nu mai mari de 150 m în cazul mărilor ostile.

În prezent se pun la punct și alte tehnologii de pozare a conductelor, cum ar fi, de pildă, derularea acestora de pe nave. Ca puncte terminale, în afara țărmurilor, se pot folosi și insule artificiale, construite în apropierea coastelor la adîncimi nu mai mari de 30 m, sau nave ancorate în apropierea zăcămîntului, în care racordarea se face cu ajutorul unor tuburi flexibile.

Exploatarea zăcămintelor submarine de țiței ridică și problema unor noi materiale. Astfel, în condițiile de furtună permanentă din Marea Nordului, în afara fenomenelor de coroziune, mate-

rialele folosite la construcția instalațiilor de foraj și de exploatare sînt supuse la un efort de oboseală continuu, fapt pentru care trebuie găsite noi oțeluri, care să aibă o fiabilitate mai bună.
În viitor se prevede dezvoltarea unei noi ramuri de inginerie marină, care implică realizarea de noi rășini speciale destinate fabricării unor materiale de etanșare și repere pentru exploatarea țițeiului submarin, noi aliaje de titan, noi tipuri de materiale plastice, noi pelicule de protecție anticorosivă a oțelurilor etc., sarcini ce revin practic industriei chimice și metalurgice.
La acestea se mai adaugă problemele de meteorologie marină și de mecanică a solurilor marine.
Sînt interesante analizele costurilor țițeiului submarin în raport cu costul echivalent al altor surse de energie, exprimate în dolari pe baril:

— țițeiul din Alaska	5—9
— țițeiul din Marea Nordului	4—8
— șisturi bituminoase	15—25
— energia geotermică	12—20
— energia solară	12—20
— gazul sintetic	17—22
— țițeiul submarin din mari adîncimi	5—12

În ceea ce privește investiția specifică, exprimată în mii dolari pe baril și zi, a țițeiului submarin în comparație cu alte resurse de energie exprimate în unități echivalente, situația este următoarea:

— țițeiul din Alaska	5—11
— țițeiul din Marea Nordului	4—11
— șisturi bituminoase	20—26
— energia geotermică	30—50
— energia solară	30—50
— gazul sintetic	20—28
— țiței submarin din mari adîncimi	5—12

Influența adîncimii stratului de apă asupra costului țițeiului exprimat în dolari/baril în cazul unui zăcămînt cu puțuri cu o productivitate de 10 000 baril/zi fiecare și o capacitate de producție a zăcămîntului de 6 mil. t/an este următoarea:

adîncimea apei	mare agitată	mare liniștită
200	6 — 7,5	5 — 5,5
500	8 — 10	6 — 7,3
1000	10 — 12	6 — 8,5

Influența costului barilului de țiței extras, exprimat în dolari, în funcție de capacitatea zăcămîntului, în cazul că stratul de apă de deasupra zăcămîntului are o adîncime de 200 m, este prezentată în tabelul 2
În cazul în care adîncimea stratului de apă este de 500 m, influența capacității zăcămîntului de țiței asupra costului țițeiului exprimat în dolari pe baril este următoarea:

Capacitatea zăcămîntului	Producția, barili/zi	Costul țițeiului, $/baril
0,6 mil. t/an	3000 — 7000	27 — 22
1,5 mil. t/an	5000 — 12000	14 — 10
3 mil. t/an	12000 — 20000	10 — 8
6 mil. t/an	4000 — 2000	12 — 8

Din examinarea acestor tabele rezultă că în medie barilul de țiței extras din fundul mării costă între 8 și 15 dolari, față de 7—9 dolari, barilul echivalent de cărbune și cel din centralele electronucleare și de 0,5—7 dolari barilul de țiței extras din zăcămintele de pe uscat.
Trebuie semnalat faptul că ritmul de descoperire a zăcămintelor noi de țiței exprimat în Gt/an a scăzut continuu, de la 2,5 Gt/an în perioada 1955—1965 la 2,0 Gt/an în 1965—1970 și, respectiv, 1,5 Gt/an în perioada 1970—1975, situație în care zăcămintele de țiței submarine vor fi exploatate într-un ritm din ce în ce mai intens.

Procedeu de recuperare a uraniului

Japonia a planificat realizarea unei instalații industriale în care să se extragă uraniu din soluțiile obținute la descompunerea rocilor fosfatice cu acizi minerali.
Societățile Ube Industries, Central Glass, Nissan Chemical și Rasa Industries în colaborare cu firma guvernamentală Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation au inițiat un program de cercetare a tuturor aspectelor pe care le ridică această problemă și pe care urmează să le elucideze pe o instalație-pilot, pe care corporația amintită o construiește la minele de uraniu de la Ningyo Pass. Timp de un an fiecare societate va studia și va elabora un procedeu propriu, după care se va alege procedeul care va fi aplicat în fază industrială.

Recuperarea mercurului de la instalațiile de electroliză

Societatea Montedison duce tratative cu firma niponă Kashima Chlorine pentru achiziționarea knowhowlui japonez de fabricare a clorului și hidroxidului de sodiu în sistem închis.
Cu toate că Montedison deține un procedeu propriu de recuperare a mercurului din apele reziduale de la celulele cu mercur, noua tehnologie permite reducerea pierderilor de mercur în celula de electroliză propriu-zisă la 2—3 g/t hidroxid de sodiu. Procedeul poate fi aplicat direct în instalațiile existente și va fi deosebit de eficient atunci cînd se va impune un control foarte strict al emisiilor de mercur.
În prezent, procedeul se aplică industrial la două firme americane.

Noi coloranți pentru fibre sintetice

Societatea engleză ICI a pus la punct fabricarea a două game noi de coloranți pentru țesături din poliester-celuloză. Este vorba de Procion ‚T', care include prima serie de produse colorante în stare lichidă, care reprezintă în același timp o nouă clasă de coloranți reactivi pentru celuloză.
Cea de-a doua gamă Dispersol conține produse pe care ICI le-a elaborat special pentru fibre poliesterice. Folosirea gamei de coloranți, Dispersol — Procion va aduce economii importante, pentru că permite realizarea printr-un proces continuu, într-o singură treaptă, a vopsirii țesăturilor din poliester-celuloză.
În sistemele convenționale, această operație se realizează în două trepte: prima pentru a fixa colorantul pe poliester, iar a doua pentru colorarea reactivă a fibrei de celuloză. Prin noul procedeu se elimină necesitatea utilizării unor substanțe chimice nedorite, cum ar fi: hidrosulfatul de sodiu, clorura de sodiu, compuși de crom și se reduce totodată necesarul de hidroxid de sodiu.

Esterii ftalați — poluanți persistenți

Cercetătorii de la Universitatea A & M din Texas au publicat un studiu referitor la acumularea în natură a plastifianților pe bază de esteri ftalați. Cu toată toxicitatea redusă, aceștia sînt încadrați, în ceea ce privește persistența, în aceeași categorie cu bifenilii policloruraţi și DDT-ul.
Cercetătorii au găsit urme de esteri ftalați în aproape toate probele de apă și de aer prelevate din Golful Mexic și Atlanticul de Nord.
Unul dintre aceste produse, și anume: di-2-etilhexilftalatul (DEHP) a fost detectat într-o cantitate mai mare decît DDT-ul și bifenilii policloruraţi (PCB.s).

Tabelul 2

Capacitatea zăcămîntului mil. t/an	Producția, barili/zi	Costul țițeiului, $/baril
0,6	4 000 — 6 000	26 — 24 (mare agitată)
0,6	4 000 — 6 000	21 — 16 (mare liniștită)
1,5	7 000 — 13 000	14 — 11 (mare agitată)
1,5	7 000 — 13 000	10,5—8 (mare liniștită)
3	10 000—20 000	7,9—9 (mare agitată)
3	10 000—20 000	7,0—8,5 (mare liniștită)
6	4 000—20 000	7 —10 (mare agitată)
6	4 000—20 000	5 —8 (mare liniștită)

Lichid dielectric pe bază de siliconi

Societatea Bayer a elaborat tehnologia de fabricare a unui nou lichid dielectric pe bază de siliconi, pe care îl comercializează sub denumirea de Baysilone Fluid M. 50 EL. Acesta urmează să înlocuiască uleiurile minerale inflamabile și bifenilii policloruraţi (PCB.s.) care sînt toxici. Acest nou produs nu este toxic, nu este inflamabil, este rezistent la căldură, foarte rezistent chimic și are bune proprietăți dielectrice. De asemenea, viscozitatea sa este independentă de temperatură.

Economisirea și recuperarea de energie în rafinării

În La Rivista dei Combustibili, **32.** nr. 2—3, 1978 se prezintă o suită de opt articole (p. 35—91), în care sînt expuse aspecte privind economisirea și recuperarea de energie în rafinării. Problemele aferente subiectului sînt particularizate pentru unele rafinării italiene: ISAB (de un an în funcțiune, I.P. (La Spezia), Rho, Amoco (Cremona), Neapole, SARPOM (Trecate). De asemenea, se discută optimizarea schimbului de căldură, cu exemple din rafinăria din Neapole și reevaluarea unui proces de distilare sub vid în vederea reducerii consumului de energie.

Tendințe în cererea mondială de produse petroliere

În anul 1977, cererea de produse petroliere a fost cu 3,8% mai mare ca în anul 1976 și doar cu 12,5% mai mare ca cea din anul 1972. Această situație se explică prin redresarea lentă a economiei mondiale, costurile ridicate pentru obținerea energiei și unei politici de economisire a energiei. În articol se prezintă un tabel privind cererile petroliere, pe grupe de produse și ani în perioada 1972—1977. Cifrele prezentate nu se referă la țările socialiste, la consumurile interne din rafinării sau unele utilizări în scopuri militare ale acestor produse. Pentru anii 1976 și 1977 se menționează cererile de produse petroliere pe grupe și zone geografice (separat pentru țările sau grupele de țări industrializate și zone geografice în curs de industrializare). Se atrage atenția că industrializarea țărilor ce fac parte din Organizația Țărilor Exportatoare de Petrol va schimba considerabil cererea de produse petroliere în viitorii zece ani.

•cooperare-dezvoltare

În Uniunea Sovietică a intrat în funcțiune, la începutul acestui an, prima instalație de fabricare a izocianaților, cu o capacitate anuală de 30 000 t. Fabrica amplasată în cadrul Combinatului Corund din Dzerzjinsk, produce materiale destinate industriei de poliuretani.

★

Societatea niponă Toray Industries și-a dezvoltat producția de fibre carbon de la 13 la 20 t/lună. Ca urmare a cererii din ce în ce mai mari pe piața mondială, pînă la sfîrșitul acestui an capacitatea instalației va crește cu încă 50%, ajungînd la 30 t/lună. În prezent firma Toray este cel mai mare producător de fibre carbon.

★

Societatea franceză Rhône-Poulenc a anunțat că în cadrul programului său de dezvoltare, pentru care va investi pînă în 1980 peste 500 mil. franci, va construi o instalație care va produce acid acetic utilizînd ca materie primă metanol. Aceasta va fi amplasată la Pardies, lîngă Lacq, în sud-vestul Franței. Odată cu intrarea în funcțiune a acestei noi unități, instalațiile vechi de la Pardies și Roussillon care pornesc de la acetaldehidă urmează să fie dezafectate.
La sfîrșitul anului 1980, prin darea în funcțiune a acestei noi fabrici, societatea Rhône Poulenc va produce în total 255 000 t/an, față de 80 000 t/an în prezent.
Acidul acetic obținut va servi la fabricarea unor derivați ai acestuia, ca, de exemplu: anhidridă acetică, acetat de vinil monomer, solvenți pe bază de acetați.

★

Societatea indiană Fertilizer Corporation construiește la Jammu o instalație-pilot pentru recuperarea sulfului din gipsul natural. Rezervele de acest material sînt estimate la 110 mil. t, de puritate 83—94%.
În prezent, importul de sulf al Indiei se ridică la 500 mil.rupii/an.

★

Societatea spaniolă Tecnicas Reunidas construiește în Portugalia, la Barreiro, pe baza unui contract semnat cu firma Quimigal, o instalație de electroliză pentru recuperarea zincului. Conform obligațiilor contractuale Tecnicas Reunidas pune la dispoziție tehnologia și ingineria de bază. Instalația, cu o capacitate anuală de 11 000 t, va costa 1,1 miliarde pesetas. Construcția va dura doi ani.

★

Uniunea Sovietică va construi pînă în 1980 un mare combinat petrochimic care va fi amplasat în R.S.S. Kazahă.
Prima etapă a proiectului, care cuprinde fabrica de stiren și polistiren, este deja în fază de montaj și se realizează în colaborare cu Societatea Litwin din Franța. În următoarea etapă, care va începe în curînd, se vor realiza instalații pentru producerea etilenei, propilenei, polietilenei de densitate joasă, rășinilor poliamidice, formaldehidei și rășinilor poliacetalice.

★

În Franța, la Saint-Fons, societatea Rhône-Poulenc își va dezvolta producția de hidrochinonă, bazată pe hidroxilarea directă a fenolului. La sfîrșitul anului, odată cu terminarea investițiilor, capacitatea instalației va ajunge la 12 000 t/an, ceea ce va face din societatea menționată cel mai mare producător mondial. Din produsul finit, peste 85% vor fi destinate exportului.

★

Societatea americană Kerr — Mc Gee a închis, începînd cu 1 martie 1978, pe o perioadă nedefinită, instalația de rutil sintetic de la Mobile — Alabama. Hotărîrea a fost luată în urma necesității de a se realiza unele modificări și completări care să permită atingerea capacității proiectate. De asemenea, se are în vedere schimbarea modului de purificare a aerului și a apelor reziduale în vederea asigurării normelor impuse de Agenția pentru protecția mediului înconjurător.
Dificultățile apărute în timpul exploatării instalației nu au permis atingerea capacității pe parcursul celor 14 luni de la darea în funcțiune.

★

Deși consumul european și mondial este foarte mic, o nouă societate, și anume Veba Chemie — R.D.G., a anunțat că va construi o instalație care să producă anual 1 000 t dicumilperoxid, utilizat numai la obținerea polietilenei reticulare. Aceasta va lucra după tehnologia societății nipone Nippon Oil and Fat și va intra în funcțiune în 1980.

★

Societatea engleză Manro Products Ltd va investi

500 mii lire pentru dezvoltarea unității sale care urmează să producă anual 2000—2500 t cloruri sulfonil aromate și sulfonamide. Fabricarea clorurilor sulfonil aromate a început de un an. În prezent se are în vedere realizarea și a altor produse, cum ar fi toluen sulfonil cloruri și sulfonamide. Astfel, paratoluensulfonamida se va produce chiar la sfîrșitul acestui an.

★

Societatea Ciba — Geigy a anunțat că va construi o instalație care să producă pigmenți azo, ce urmează să intre în funcțiune în 1980. Ea va fi amplasată la Paisley — Scoția și va lucra după o nouă tehnologie care să respecte normele privind protecția mediului înconjurător.

★

Societatea americană Hoechst investește 1,5 mil. dolari pentru dezvoltarea producției de rășini din cadrul complexului său de la Sou Tex, Carolina de Nord. Lucrările se vor realiza în mai puțin de un an.
În final, producția va ajunge la 4500 t/an, rășinile obținute fiind folosite în industrie pentru acoperire și imprimare, de exemplu, pentru fabricarea cernelii de tipar, precum și a adezivilor.
Noua capacitate va lucra după o tehnologie îmbunătățită și cu utilaje perfecționate, pe care Hoechst le-a studiat și le-a elaborat în ultimul timp.

★

Societatea de îngrășăminte indoneziană Pusri a planificat să-și dezvolte și să-și diversifice producția. Astfel, în următorii doi ani va construi, în colaborare cu firma vest-germană BASF, o instalație care să producă adezivi pe bază de formaldehidă cu o capacitate anuală de 12 000 t adezivi solizi și 7 800 t adezivi lichizi.
De asemenea, în aceeași perioadă va realiza la Palembang o fabrică de fosfat diamoniacal, cu o capacitate de 320 000 t/an.

★

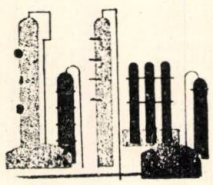
Societatea Badger America a semnat un contract de colaborare cu Monomeros Vinilicos din Argentina pentru construirea, în cadrul combinatului petrochimic de la Bahia Bianca, a unei fabrici de clorură de vinil monomer.
Proiectul va costa în total 109 mil. dolari, din care peste 36 mil. reprezintă echipament din import.
Conform obligațiilor contractuale Badger va asigura ingineria, proiectarea de bază, livrarea unor utilaje, construcția și asistența tehnică la punerea în funcțiune. Instalația va lucra după tehnologia livrată de B. F. Goodrich, ce include și o unitate ce aplică procedeul catoxid pentru recuperarea clorului din hidrocarburile clorurate rezultate ca subprodus.

★

Societatea Albright—Wilson va investi 3,15 mil. dolari pentru mărirea cu 25% a capacității de producție a fabricii de clorat de sodiu de la Monroe—Louisiana, care va ajunge în final la 25 000 t/an. Cea mai mare parte din investiție este prevăzută pentru construirea unei secții de cristalizare, care să permită obținerea produsului finit sub ambele forme — solidă și lichidă.
Mărirea capacității se va efectua în așa fel încît o ulterioară dublare a producției să se realizeze cu cheltuieli minime.
În ultimul an, încă patru mari societăți americane producătoare de clorat de sodiu au anunțat că își vor mări producția ca urmare a creșterii cererii pe piața mondială cu 20% anual.

★

În cadrul programului de dezvoltare a producției de sulf din regiunea Tarnobrzeg — R. P. Polonă s-a alocat, pentru perioada 1978—1982 suma de 10 mil. zloți. Proiectele în studiu au în vedere modernizarea fabricii de îngrășăminte cu fosfor de la Tarnobrzeg și construirea unor noi fabrici de acid fosforic și de îngrășăminte NPK.
De asemenea, chiar în acest an, producția de sulf a minei de la Machow va crește cu 400 000 t, iar cea de la Jeziorka, cu 200 000 t.



din țările socialiste

R.P. Chineză

La sfîrșitul acestui an se încheie un amplu program de dezvoltare a industriei de îngrășăminte cu azot, prin punerea în funcțiune a cinci mari instalații de amoniac și uree. Cu acestea, numărul total de instalații de amoniac—uree de mare capacitate puse în funcțiune în anii 1976—1978 va fi de 13 instalații. Cu excepția a două instalații de uree care folosesc tehnologia Mitsui Toatsu, celelalte instalații sînt echipate cu cîte o linie de amoniac de 272.000 Nt/an care funcționează pe licență Kellog și cu cîte o linie de uree de 246 000 Nt/an, prin procedeul Stamicarbon.

Din cele 13 instalații de amoniac—uree construite 7 linii tehnologice, și anume una la Cengtu, două linii tehnologice la Senyang și patru linii tehnologice la Luhu, au fost puse în funcțiune în anii 1976—1977cu ajutorul firmei Pullman-Kellog. Cea de-a opta instalație similară construită cu concursul aceleiași firme va fi pusă în funcțiune în acest an la Harbin. Toate aceste instalații folosesc ca materie primă gazele naturale.

Cu ajutorul companiei Toyo Engineering a fost pusă în funcțiune în anul 1977 o linie de amoniac — uree la Tsinan, cea de-a doua urmînd a fi pusă în funcțiune în acest an. Și aceste două linii tehnologice folosesc ca materie primă tot gazele naturale.

Compania Heurtey Industries pune în funcțiune în acest an trei linii tehnologice similare, una la Nanking, una la Canton și alta la Anking, folosind ca materie primă fracțiuni petroliere. Prin darea în funcțiune a acestor instalații capacitatea de producție a ureei va spori cu 2,2 mil. t/an.

R.P. Polonă

În anul 1976, investițiile alocate industriei poloneze de medicamente s-au ridicat la 679 milioane zloți. Valoarea producției în acest sector a fost de 22,3 miliarde zloți în 1976, iar în 1977 a depășit 22,6 miliarde zloți.

Industria farmaceutică poloneză a exportat medicamente în valoare de 129 milioane ruble în 1975, ajungînd ca în 1977 valoarea exportului în acest domeniu să depășească suma de 165 milioane ruble.

În anul 1977 în R.P. Polonă a început fabricarea unor cantități de produse farmaceutice noi, în valoare de 1,3 miliarde zloți. Printre cele mai importante medicamente se numără Baklofenul, folosit în tratamentul hipertensiunii arteriale și la calmarea durerilor musculare în cazul maladiilor nevralgice, la vindecarea parezei extremităților, precum și în anumite domenii ale oncologiei. Alte medicamente poloneze noi sînt: Fenicod — antireumatic; Sifril — antibiotic; Sinekvan — calmant; Holestil — utilizat în tratarea afecțiunilor biliare și a bolilor de ficat.

Pentru acest an, în R.P. Polonă se prevede realizarea unei producții de medicamente în valoare de 28,2 miliarde zloți, cu 15% mai mult comparativ cu anul 1977. Se construiesc noi unități productive și se află în curs de asimilare noi produse. Dintre acestea amintim cîteva: Nootropilul — medicament pe bază de licență considerat deosebit de eficient în geriatrie, care contribuie la intensificarea funcționării creierului, la îmbunătățirea memoriei, la dilatarea vaselor sanguine. Tot pe bază de licență va fi asimilat și produsul Kanesten — lichid și unguent utilizat împotriva maladiilor bacteriene.

*

În anul 1955 a început exploatarea zăcămintelor de sulf descoperite în regiunea subcarpatică din sudul Poloniei.

Dezvoltarea producției de sulf a cunoscut o asemenea amploare, încît în ultimii zece ani exportul de sulf a atins 30 mil. t. În anul 1977, R. P. Polonă a exportat în țările vest-europene 1 794 000 t, în Africa 565 000 t, în S.U.A. 113 000 t, în Asia 103 000 t și în țările socialiste din Europa 1 695 000 t, ceea ce reprezintă un export total de 4,27 mil. t sulf. Din totalul exportului, 1,58 mil. t au fost exportate pe mare, restul pe uscat. Din punctul de vedere al sortimentelor, 2,45 mil./t au fost exportate sub formă de bulgări, 1,31 mil t sub formă de sulf lichid, 494 000 t sub formă de sulf granulat și 12 000 t sub formă de sulf pulbere.

În producția de sulf din R. P. Polonă s-au aplicat două tehnologii diferite. Pentru zăcămintele de suprafață s-a folosit o exploatare la zi cu ajutorul unor excavatoare uriașe, urmat de transportul minereului cu ajutorul unor benzi pînă la instalația de preparare.

Pentru zăcămintele subterane s-a folosit topirea în subteran, urmată de extracția la suprafață a sulfului topit, metodă aplicată pentru prima dată în Europa și care implică cunoașterea exactă a poziției depozitelor subterane de sulf și necesită mari cantități de energie calorică.

Sulful lichid destinat exportului este transportat cu cisterne camioane de 50 t capacitate, echipate cu sisteme de încălzire.

La Gdansk s-a amenajat un port special pentru exportul sulfului, denumit Siarkopol, care permite simultan încărcarea unui vas pentru sulf lichid de 10 000 tdw și a unui vas pentru sulf solid de 25 000 tdw. Sulful lichid este pompat în vas cu ajutorul unei conducte încălzite la un debit de 550—600 t/h, iar sulful solid este încărcat în nave cu ajutorul unei benzi transportoare cu un debit de pînă la 5 000 t/zi.

Pentru transportul sulfului lichid flota poloneză este dotată cu patru vase special amenajate în acest scop. Aceste nave pot transporta sulful lichid și îl pot descărca în porturile care dețin instalații speciale pentru depozitarea acestuia.

Pe această linie, organizația poloneză care se ocupă cu transportul sulfului deține depozite pentru păstrarea sulfului lichid în Anglia, la Runcorn (capacitate de depozitare de 40 000 t), în Olanda, la Rotterdam (capacitate de depozitare de 20 000 t), și în Franța, la Rouen (capacitate de depozitare de 20 000 t). Producătorii polonezi de sulf sînt preocupați de realizarea și transportul sulfului în condiții care să nu polueze atmosfera. De aceea, majoritatea sulfului se transportă sub formă lichidă în rezervoare închise. Cea de-a doua formă nepoluantă de livrare a sulfului este cea de granule. Sulful granulat prezintă avantajul că este suficient de rezistent în timpul transportului, pentru a nu se sfărîma, este ușor de măsurat volumetric și nu corodează buncărele în care se depozitează. De asemenea granulele de sulf nefiind higroscopice, chiar dacă sînt depozitate în ploaie, aceasta se scurge repede de pe suprafața lor.

* * *

documentare

CHIMIE FIZICĂ, CINETICĂ, CATALIZĂ

Determinarea experimentală a izotermei de adsorbție. În directă legătură cu studii referitoare la proprietățile adsorbante ale materialelor zeolitice naturale și sintetice, la difuziunea gazelor prin materiale polimere, la degradarea termică a polimerilor etc. este necesar a avea la dispoziție o aparatură experimentală caracterizată prin cost scăzut, sensibilitate mare, simplitate de mînuire și posibilitate de a fi adaptată rapid la diferite exigențe operative. Articolul descrie o tehnică experimentală pentru determinarea izotermelor de adsorbție. Această tehnică se bazează pe un sistem continuu de curgere și un microcaterometru. Aparatura este concepută să fie alimentată cu heliu pur sau cu un amestec alcătuit din heliu/adsorbat. Ea furnizează direct datele de echilibru. Sînt discutate rezultat eleobținute cu un aparatura propusă și în comparație cu cele obținute prin tehnica cromatografiei de gaze dinamice folosită uzual pentru măsurători de adsorbție.

GRECO JR., G., ALFANI, F. și IORIO, G., Ing. Chim. Ital., **14**, nr. 3—4, mart. — apr. 1978, p. 38—41.

Studiul chimiosorbției și hidrogenării propenei pe platină prin desorbție programată de temperatură. Cu ajutorul cromatogramelor de desorbție programate de temperatură au fost identificate, în cazul hidrogenării propenei pe negru de platină, patru vîrfuri, A, B, C și D, corespunzînd hidrogenului chimiosorbit la temperaturile respective de 260, 380, 570 și 720°K. Studiindu-se diferențele de reactivitate ale hidrogenului chimiosorbit și fenomenele de chimiosorbție și de hidrogenare a propenei, s-a stabilit că vîrfurile A și B corespund unor amestecuri de propenă și propan, iar vîrfurile C și D corespund metanului rezultat prin descompunerea propenei la ridicarea temperaturii în timpul desorbției programate. Se presupune că hidrogenul este prezent în două forme: γ-hidrogen, sub formă de atomi de hidrogen chimiosorbiți pe atomi de platină, și ß-hidrogen, un hidrogen molecular chimiosorbit sub formă de punți. Diferența de reactivitate pare să fie datorită stării chimiosorbite, adică de măsura în care legăturile H—H sînt scindate. La hidrogenarea propenei, reactiv este ß-hidrogen.

TSUCHIYA, S., NAKAMURA, M. și YOSHIOKA, N., Bull. Chem. Soc. Jpn. **51**, nr. 4, apr. 1978, p. 981—984.

Asocierea eterului 18-coroană-6 cu fenoli. Eterul 18-coroană-6 s-a preparat din trietilenglicol și 1,6-diclor-3,6-dioxaoctan, prin metoda „cu benzen". Asocierea acestui eter-coroană cu fenol și cu opt fenoli *para*-substituiți s-a studiat spectroscopie în prin I.R. apropiat, la temperaturile de 15, 25, 35 și 45°C, în soluție de CCl_4. Compararea valorilor constantelor de echilibru ale reacțiilor de formare a complexului molecular 1:1, a entalpiilor de formare, a deplasării numărului de undă datorită complexării și a constantei de reacție în ecuația Hammet sugerează asocierea simplă prin legătură de hidrogen a fenolilor la atomii de oxigen eteric ai eterului-coroană.

VIRTANEN, P. O. I. și VIRRET, J., Finn. Chem. Lett., nr. 4, 1978, p. 142—144.

Studiul viscozității topiturilor în sistemul NaCl-KCl-$AlCl_3$. În legătură cu dezvoltarea cercetărilor în vederea obținerii aluminiului prin electroliza clorurilor topite, prezintă un deosebit interes cercetarea sistemului NaCl-KCl-$AlCl_3$. Autorii au determinat experimental variația viscozității topiturilor din sistemul arătat în funcție de temperatură și de concentrația de $AlCl_3$ în sistem. S-a stabilit că topiturile optime din punct de vedere fizico-chimic pentru obținerea $AlCl_3$ sînt cele cu un conținut de $AlCl_3$ = 5—10% (în greutate), la un raport NaCl: KCl = (1:1) — (3:1). Astfel de topituri, la temperatura de 750°C, au valori ale viscozității de 1,2—1,7 centipoise.

BORISOGLEBSKI, I. V., VETIUKOV, M. M. și VUI VAN HÎNG, J. Pricl. Him., **51**, nr. 6, iun. 1978, p. 1270—1273.

Determinarea cifrei de hidratare a ionilor în funcție de coeficienții de compresibilitate și de viscozitate. A fost formulată noțiunea de „volum efectiv" al moleculelor de apă în peliculele de hidratare ale ionilor și au fost deduse formulele pentru determinarea mai precisă a cifrei de hidratare a sărurilor, pe baza determinărilor ultraacustice și viscozimetrice. Pornind de la constatarea că ionii sării $AgNO_3$ prezintă un grad de hidratare minim, s-au dedus formulele pentru determinarea cifrei de hidratare a ionilor în primul și în al doilea strat de hidratare.

IANENAS, V. K., Izv. Vîsșih Ucebn. Zavad., Him. i Him. Tehnol., **21**, nr. 6, iun. 1978, p. 826—830.

Studiul interacțiunii ion-solvent în carbonat de etilenă din date de viscozitate. A fost studiată interacțiunea ion-solvent a unor ioni tetralchilamoniu și de ioni obișnuiți în mediu de carbonat de etilenă, solvent cu o constantă dielectrică foarte mare. Au fost efectuate măsurători de viscozitate din care s-au calculat apoi viscozitățile specifice. Interacțiunea solut-solvent în carbonat de etilenă a fost examinată folosind ecuația de viscozitate a lui Jones și Dole. S-a constatat că ionii tetraalchilamoniu nu sînt solvatați, spre deosebire de ionii obișnuiți la care solvatarea se manifestă, și anume variind invers cu raza cationului.

GOPAL, R. și SINGH, S., J. Indian Chem. Soc., **54**, nr. 12, dec. 1977, p. 1178—1179.

Tensiunile superficiale și parametrii de solubilitate la lichide. Diferite interacțiuni ale unor faze lichide pot fi explicate cu ajutorul tensiunilor superficiale γ_L sau cu ajutorul parametrilor de solubilitate ∂. Prin tensiune superficială se înțelege energia necesară pentru a crea reversibil 1 cm^2 de suprafață nouă. Patratul parametrului de solubilitate reprezintă energia de vaporizare pentru 1 cm^3 de lichid. În articol se analizează, pe baza unor date de literatură, corelația dintre parametrii de solubilitate și tensiunile superficiale ale lichidelor, precum și fracțiunile de dispersare a acestora (γ_L^d și ∂^d). Întrucît s-a constatat că valorile pentru γ_L^d stabilite din unghiurile de contact nu corespund cu valorile stabilite pe bază de valori ∂^d, se propune verificarea dacă valorile ∂^d determinate prin metoda omomorfică cum și cele calculate pornind de la valorile γ_L^d nu permit o mai bună interpretare a diagramelor ∂^d/∂^p. O tabelă complexă prezintă date comparative cu privire la valorile ∂^d și la valorile γ_L^d determinate din unghiurile de contact, în cazul diferitelor lichide.

BAGDA, E., Farbe Lack, **84**, nr. 4, apr. 1978, p. 212—215.

Monostraturi mixte de acizi grași normali cu catene lungi și alcooli grași normali cu catene lungi. Deși miscibilitatea unor monostraturi formate din acizi grași cu catene lungi este o problemă studiată, cercetările cu privire la comportarea unor monostraturi mixte de acizi grași și alcooli grași, ambele cu catene lungi, este puțin cunoscută. Autorii au studiat comportarea unor asemenea straturi la diferite temperaturi și diverse compoziții, de obicei sisteme C_{14}—C_{14} pînă la sisteme C_{14}—C_{16} . Pe baza unor curbe π-A ale acestor sisteme au fost obținute diagrame de faze bidimensionale. S-a constatat că diagramele de fază cum și modificările de entalpie ale sistemelor mixte sînt similare celor obținute pentru monostraturi de acizi grași normali cu catene lungi. De asemenea, ca și la acești acizi, monostraturile mixte de acizi grași normali și alcooli grași normali au o miscibilitate variabilă cu diferența dintre lungimea catenei. Se conclude că monostratul de alcool și acid se comportă analog cu un sistem mixt format dintr-un acid și cu un alt acid care conțin un atom de carbon în plus față de alcoolul corespunzător.

MATUO, H., HIROMOTO, K., MOTOMURA, K. și MATURA, R., Bull. Chem. Soc. Jpn. **51**, nr. 3, mart. 1978, p. 690—693.

Stabilitatea termică a sistemului SO_3-HNO_3. Studiul sistemului SO_3-HNO_3 prezintă un deosebit interes practic, datorită utilizării sistemului ca agent de nitrare. S-a cercetat cantitativ procesul de descompunere izotermă a soluțiilor de SO_3 în HNO_3, la concentrații de 10—45%

SO_3 şi la temperaturi de 50—80°C. S-a stabilit că viteza de descompunere a sistemului este determinată în cea mai mare măsură de formarea cationului de nitroniu, format în urma reacţiei dintre componentele sistemului. Au fost trasate curbele de descompunere care pot servi pentru depozitarea în condiţii optime a amestecurilor nitrante.

ODOKIENKO, S. S., LATÎNOV, N. V., FEODOROV, I. A. şi VIŞNEVSKI, E. N., J. Pricl. Him., 51, nr. 5, mai 1978, p. 1023—1026.

Ecuaţia cinetică a proceselor termice în condiţii izoterme şi neizoterme. S-a stabilit că mecanismul proceselor fizico-chimice nu depinde de viteza de variaţie a temperaturii, deoarece forma ecuaţiei cinetice corespunzătoare şi parametrii acesteia sînt aceeaşi atît în condiţii izoterme cît şi în condiţii neizoterme. Diferenţele între ecuaţiile cinetice, care descriu cinetica proceselor izoterme şi a celor neizoterme, apar numai după integrarea ecuaţiilor respective.

PROPEANOV, V. M., şi ABBAKUMOV, V. G., Izv. Vîsşih Ucebn. Zavad., Him. i Him., Tehnol., 21, nr. 5, mai 1978, p. 689—692.

Efectul trans în complecşii de cobalt(III). Cinetica şi mecanismul substituţiei complecşilor sulfito-cobalt (III). S-au determinat constantele de echilibru K şi constantele de viteză k la 25°C şi tăria ionică de 1,0, pentru substituţia moleculei de apă labilă din ionul *trans*-[aquabis(etilendiamin)sulfito-cobalt (III)] cu ionul tiosulfat ($K = 1{,}8.10^2.mol^{-1}1$, $k_f = 1{,}27.10^3 mol^{-1}.1.s^{-1}$), ionul tiocianat ($2{,}5.10^3$, $2{,}75.10^2$), ionul nitrat ($1{,}0.10^3$, $2{,}06.10^2$) ionul azidă ($2{,}9.10^2$, $2{,}4.10^2$), ionul fericianic (—, $1{,}72.10^3$), hidrogenazidă (<1,2, 1,4.10), amoniac (3,0, 6,7) şi imidazol ($2{,}6.10^2$, 5,2). Corelarea acestor constante de viteză cu sarcina liganduluí introdus, precum şi o descreştere a constantelor de viteză de ordinul doi aparent, constatată la concentraţii ridicate ale liganzilor anionici, necesită o treaptă rapidă de preechilibru în afara sferei, urmată de un schimb disociativ determinant de viteză al ligandului introdus cu molecula de apă legată. Energia de activare a substituţiei cu ionul tiocianat este de 48 $kJ \cdot mol^{-1}$. S-a constatat că hidratarea ionului *cis*-[azidobis(etilendiamin)sulfito-cobalt(III)] în domeniul concentraţiilor ionilor de hidrogen cuprinse între 10^{-2} şi 0,2 m, dă complexul *trans*-aquasulfitic, cu o constantă de viteză de ordinul unu, în concordanţă cu ecuaţia: $k = 4{,}9.10^{-4}\ [H^+] + 1{,}0.10^{-5}\ s^{-1}$ la 25°C şi tăria ionică de 1,0.

YANDELL, J. K. şi TOMLINS, L. A., Aust. J. Chem., 31, nr. 3, mart. 1978, p. 561—571.

Cinetica şi mecanismul dealchilării în fază de vapori a toluenului pe catalizator de rodiu/alumină. Dealchilarea în fază de vapori este o altă cale de fabricare a benzenului din alchilbenzeni, în special din toluen, prezentînd avantajul că, odată cu benzen, rezultă şi hidrogen, pe cînd prin metoda hidrodealchilării se consumă hidrogen. Procesul necesită un catalizator adecvat. Autorii au cercetat aspectele cinetice ale acestui proces. Studiile au fost efectuate într-o aparatură din oţel Incoloy, cu flux continuu, la 410—474°C şi presiune atmosferică, cu un catalizator ce conţine 0,7% greut. Rh pe γ-Al_2O_3. Au fost stabilite vitezele de reacţie, atît cu ajutorul unei ecuaţii empirice, cît şi prin ecuaţii de tip Langmuir-Hinshelwood. Cinetica sugerează un mecanism de reacţie în care etapa determinantă de viteză este reacţia care are loc la suprafaţă între toluenul adsorbit pe rodiu şi apa adsorbită pe alumină. Catalizatorul folosit pierde simţitor din activitatea lui.

BELTRAME, P., FERINO, I., FORNI, L. şi TORRAZZA, S., Chim. Ind. (Milano), 60, nr. 3, mart. 1978, p. 191—196.

Oxidarea fotochimică a benzenului, toluenului şi etilbenzenului iniţiată de radicali OH în fază gazoasă. Oxidarea fotochimică a hidrocarburilor este o problemă legată şi de poluare. Din punct de vedere a poluării aerului, probleme majore sînt informaţiile cu privire la constantele de viteză şi de produsele finale ale reacţiilor. Autorii au studiat fotooxidarea unor hidrocarburi aromatice iniţiată de radicalii OH produşi prin fotoliza acidului azotos. Oxidarea fotochimică a benzenului, toluenului şi etilbenzenului de către radicalii OH, în prezenţă de NO şi NO_2, a fost urmărită într-un reactor de sticlă Pyrex. Produsele finale de reacţie sînt: fenol şi nitrobenzen, pentru benzen; crezoli, benzaldehidă, *m*- şi *p*-nitrotoluen şi nitrat de benzil, pentru toluen; etilfenoli, benzaldehidă, acetofenonă şi *m*- şi *p*-nitroetilbenzeni pentru etilbenzen. Se discută mecanismul reacţiilor.

HOSHINO, H., AKIMOTO, H. şi OKUDA, M., Bull. Chem. Soc. Jpn., 51, nr. 3, mart. 1978, p. 718—724.

Hidroliza catalizată de răşini a formamidei. Autorii au studiat o problemă încă controversată, şi anume hidroliza amidelor. Ei au urmărit cinetica reacţiei dintre formamidă şi o răşină schimbătoare de ioni (Amberlite IR-120). Din datele experimentale obţinute (influenţa variaţiei concentraţiei răşinii asupra hidrolizei formamidei, influenţa variaţiei concentraţiei formamidei asupra hidrolizei, influenţa variaţiei temperaturii asupra hidrolizei) s-a dedus că reacţia este de ordinul unu faţă de formamidă şi independentă de concentraţia răşinii schimbătoare de ioni. Constanta de viteză creşte la creşterea concentraţiei de răşină pînă la o valoare maximă. Din valorile calculate pentru parametrii Arrhenius şi ordinul de reacţie se consideră că se produce un atac nucleofil unimolecular de către molecule de apă asupra acidului conjugat al amidei. Valoarea deosebit de mică a factorului de frecvenţă şi valoarea negativă foarte mare a entropiei de activare sugerează că formarea complexului activat în reacţie include o redistribuire de energie în cursul diferitelor grade de libertate în substratul reactant, care este o moleculă complexă.

SENTIYA, U. şi SHUKLA, R.P., J. Indian Chem. Soc., 54, nr. 11, noiemb. 1977, p. 1052—1054.

Cinetica oxidării catalizate de argint(I) a unor azoderivaţi aromatici de către peroxidisulfat. A fost cercetată cinetica reacţiei de oxidare catalitică a unor azoderivaţi aromatici de către peroxidisulfat. S-a urmărit viteza reacţiei de oxidare necatalizată şi catalizată cu argint (I). În condiţiile experimentale aplicate pentru reacţia catalizată, viteza reacţiei necatalizate este neglijabil de mică în comparaţie cu vitezele reacţiei catalizate, la sfîrşitul perioadei de inducţie. Reacţia catalizată s-a dovedit a fi de ordinul unu în raport cu peroxidisulfat şi de ordinul zero în raport cu fiecare din azoderivaţi. Perioada de inducţie a reacţiei descreşte cu creşterea concentraţiei în argint(I). Creşterea tăriei ionice micşorează viteza de reacţie. Amestecul de reacţie iniţiază polimerizarea acrilonitrilului. Măsurători de viteză de reacţie înainte de formarea polimerului solid arată că o mărire de concentraţie în acrilonitril reduce viteza de oxidare a azoderivaţilor. Se explică acest fenomen prin formarea unor radicali liberi care participă apoi în reacţie.

MURTY, P. S.N. şi RAO, P. V. S., J. Indian. Soc. Chem., 54, nr. 11, noiembr. 1977, p. 1043—1047.

Cinetica degradării cefazolinei şi cefalexinei în soluţie apoasă. În ultimii ani au fost efectuate cercetări intensive asupra unor antibiotice care au în comun o grupă ß-lactamică, cum sînt penicilinele şi cefalosporinele. În general, aceşti compuşi sînt caracterizaţi prin susceptibilitatea la scindare hidrolitică a legăturii ß-lactamice în soluţii apoase. În articol se prezintă un studiu al reacţiilor hidrolitice ale cefazolinei şi cefalexinei în soluţie apoasă. Au fost urmărite influenţa valorilor *p*H, a tăriei ionice, a concentraţiei soluţiilor tampon şi a temperaturii asupra vitezei de hidroliză. S-a constatat că degradarea cefazolinei şi cefalexinei urmează cinetici de ordinul pseudo-unu, la *p*H, temperatură şi tărie ionică constante, peste întregul domeniu de *p*H studiat. Viteza de reacţie este influenţată de cataliza solvolitică şi a ionilor hidroxid. Dintre soluţiile tampon, speciile citrat şi borat nu manifestă acţiune catalitică, pe cînd la speciile fosfat, acţiunea catalitică asupra degradării compuşilor este însemnată. Nici un efect salin primar nu a fost observat pentru cefazolină şi cefalexină la valori de *p*H de 4,0 şi 9,0, respectiv 4,0 şi 7,5, în domeniul de tărie ionică 0,2—0,5. Profilul de *p*H pentru degradarea cafazolinei are un minim la valoarea de *p*H = 5,5, pe cînd în domeniul studiat de *p*H, cefalexina nu

manifestă un minim de viteză de hidroliză. Au fost calculate energiile de activare Arrhenius; valorile lor sînt 24,3, respectiv 26,2 kcal/mol, pentru cei doi compuşi, în domeniul de temperaturi 25—60°C.

RATTIE, E. S., GUTTMANN, D. E. şi RAVIN, L. J., Arzneim-Forsch./Drug Res., **28**(I) nr. 6, iun. 1978, p. 944—948.

Polimerizarea cationică electroinițiate. 4. Influența fenomenului de difuzivitate asupra cineticii de polimerizare. La studiul polimerizării cationice „electroinițiate" a monomerilor vinilici a fost observat un comportament cinetic al reacției, cu totul diferit, legat de faptul dacă soluția din semicelula anodică a fost sau nu omogenizată prin agitație mecanică. Cu scopul de a interpreta rezultatele observate, autorii au elaborat un model matematic care, ținînd seamă de procesele la electrozi şi de fenomenele de difuzivitate în interiorul soluției, a permis calcularea teoretică a curbei conversie-timp. Polimerizarea electroinițială a fost urmărită la *trans*-1-propen-1-il-4-metoxibenzen (anatol) în 1,2-dicloretan, în prezență de triiodură de tetrabutilamoniu drept electrolit de suport, cu şi fără agitarea soluției din compartimentul anodic. Toate considerentele făcute în studiul prezentat sînt cu caracter calitativ.

ATTALLA, G., CERRAI, P., GIUSI, P., GUERRA, G. şi MARTELLI, M., Chim. Ind. (Milano), **60**, nr. 3, mart. 1978, p. 197—201.

Cinetica copolimerizării, 3. Determinarea vitezei de inițiere în sistemul de copolimerizare acrilonitril/acrilat de metil/dimetilformamidă. Autorii au examinat în sistemul de copolimerizare acrilonitril (acrilat de metil) dimetilformamidă inițiat cu AIBN (= azobisizobutironitril) dependența constantei de viteză a inițierii, precum şi dependența constantei de viteză a descompunerii inițiatorului de compoziția amestecului de monomeri. Cercetările au fost efectuate la temperaturile de 313, 323 şi 333°K. Ei au constatat că constanta de viteză a descompunerii inițiatorului este independentă de compoziția amestecului de monomeri; în schimb, constanta de viteză a inițierii depinde într-o măsură mică de această compoziție. Autorii au calculat coeficientul de eficacitate a inițierii şi au ajuns la concluzia că valoarea acestuia depinde într-o măsură nu numai de compoziția amestecului de monomeri, ci şi de temperatură, a cărei creştere determină o oarecare scădere a coeficientului de eficacitate.

CZAJLIK, I., FÖLDESNÉ-BEREZSNICH, T., TÜDÖS, F. şi VÉRTES, É., Magy. Kém. Lapja, **33**, nr. 5, mai 1978, p. 240—243.

Activitatea catalitică a sistemelor MoO_3.Al_2O_3 la dehidrogenarea oxidativă a etilbenzenului la stiren. Unii catalizatori comerciali, ca de exemplu cei de oxizi de molibden-cobalt sau de molibden-nichel, pe suport de alumină activă, manifestă activități şi selectivități mai mari față de stiren decît γ-alumina la dehidrogenarea oxidativă a etilbenzenului la stiren. Autorii au urmărit această problemă folosind catalizatori cu 3—21,8% MoO_3 pe γ-alumină, cărora li s-au stabilit caracteristicele: ariile suprafețelor, spectrele de raze X şi spectrele de reflectanță în u.v. Măsurile de activitate a catalizatorilor indică o formă foarte dispersată a molibdenului în specii oxianionice legată de alumină, cu o distribuție între specii tetraedrice şi octaedrice, funcție de compoziția catalizatorului. Cea mai mare activitate la conversia în etilbenzen este manifestată de catalizatori care conțin 11—17% greut. MoO_3. Selectivitatea față de stiren manifestă o valoare maximă la catalizatori cu 6—8% greut. MoO_3. În domeniul concentrațiilor în care descreşte selectivitatea față de stiren, catalizatorii arată o deactivare în timp, care este cu atît mai puternică şi mai lentă cu cît creşte conținutul în MoO_3. Modificarea activității şi selectivității este un rezultat al micşorării vitezei de formare a stirenului, în timp ce reacția de oxidare completă nu este influențată. Sînt date două ipoteze care explică această comportare.

BAGNASCO, G., CIAMBELLI, P., RCESCITELLI, S. şi RUSSO, G., Chim. Ind. (Milano), **60**, nr. 3, mart. 1978, p. 202—206.

Aspecte recente în cataliză. Pe baza materialelor prezentate la al V-lea Simpozion Canadian al Catalizei, Calgary, Alta., Canada, oct. 1977, sînt expuse aspecte recente din domeniul catalizei, arătate în următoarele părți ale articolului: chimia hidrocarburilor, sinteza catalitică a unor compuşi chimici, reactoare catalitice şi catalizatori, desulfurare şi deazotare, recuperarea sulfului. Reține atenția noi catalizatori pentru sinteza Fischer-Tropsch, pentru sinteza hidrocarburilor din CO şi H_2O, pentru reacția de metanare, pentru obținerea olefinelor liniare prin oligomerizarea olefinelor C_3—C_6, pentru hidrodezalchilare, precum şi eterogenizarea catalizatorilor omogeni, diferite tipuri de reactoare catalitice, controlul noxelor din atmosferă etc.

FARKAS, A., Hydrocarbon Processing, **57**, nr. 5, mai 1978, p. 213—218.

Influența proceselor de schimb de protoni $-NH_2 \rightleftarrows H_2O$ asupra relaxării paramagnetice a protonilor apei. I. Studiul sistemului cupru (II)—glicină prin RMN Autorii au studiat procesele rapide de schimb de protoni care au loc în sistemul cupru (II)—glicină, prin intermediul timpului de relaxare transversă a protonilor de H_2O (lățimea benzii de RMN). Efectuînd măsurătorile în domenii de concentrație şi de *p*H suficient de largi, se constată că rezultatele experimentale obținute la concentrații de Cu(II) de peste 0,001 m nu pot fi interpretate numai pe baza τ_B şi T_{2B}. Pentru a explica fenomenul, autorii presupun că, odată cu creşterea concentrației de Cu(II), viteza schimbului de liganzi şi viteza schimbului de protoni în mediu diamagnetic, între $-NH_2$ şi H_2O devin comparabile. Astfel şi aceste fenomene, care au loc într-un mediu diamagnetic, vor influența relaxarea paramagnetică a protonilor din H_2O. Datele experimentale obținute de autori au putut fi interpretate între limitele admisibile de erori de măsurare numai admițînd ipoteza de mai sus. În felul acesta au fost dobîndite informații şi cu privire la viteza proceselor de schimb de protoni $-NH_2 \rightleftarrows H_2O$, la *p*H de peste circa 8, în afară de date privind constanta de viteză a schimbului de liganzi, respectiv valorile lui T_{2B}. Rezultatul lucrărilor autorilor se concretizează deci, într-o metodă, care în unele sisteme oferă posibilitatea studierii concomitente a proceselor rapide de protoni, care se desfăşoară între medii para- şi diamagnetice, respectiv în cadrul mediului diamagnetic.

FARKAS, E., DEBRECZENI, F. şi GERGELY, A., Magy. Kém. Folyóirat, **84**, nr. 4, apr. 1978, p. 171—177.

Teoria soluțiilor concentrate de electroliți tari. I. Calculul unor mărimi termodinamice cu ajutorul modelului reticular al ionilor înconjurați de un gradient dielectric. Autorul efectuează calculul unor parametri termodinamici ai soluțiilor de electroliți pe baza modelului următor: a) ionii electrolitului binar tare sînt dispuşi în soluție în mod reticular; b) ionii sînt scufundați într-un dielectric necompresibil, fără structură şi continuu, acest mediu posedînd însă, în apropierea ionilor, un gradient electric, în urma efectului polarizant al cîmpului electric al ionilor; c) interacțiunile coulombiene sînt influențate de o „constantă" dielectrică medie, dependentă de distanța dintre ioni; d) stratul de gradient dielectric din jurul ionilor dă naştere unei forțe de respingere între ioni, deoarece trebuie efectuat un travaliu mecanic pentru îndepărtarea solventului din stratul de gradient dielectric, la apropierea ionilor. Autorul compară valorile calculate şi măsurate ale constantei dielectrice medii, ale coeficientului de activitate mediu şi ale entalpiei de exces molare parțiale, în cazul unor soluții de concentrații diferite ale unor electroliți 1—1 şi 1—2. Valorile calculate concordă bine cu cele experimentale, în unele cazuri în tot domeniul existent de concentrații. Teoria nu face uz de parametri de ajustare.

RUFF, I., Magy. Kém. Folyóirat, **84**, nr. 4, apr. 1978, p. 145—156.

Transformarea de ciclu a γ-butirolactonei în γ-tiobutirolactonă cu ajutorul unor zeoliți alcalini schimbători de ioni. Urmărindu-se activitatea catalitică a diferitelor forme cationice de zeoliți în cazul reacției γ-butiro-

lactonei cu hidrogen sulfurat, la 330°C, s-a constatat că: formele alcaline ale zeoliților sînt mult mai active decît zeoliții acizi; activitatea catalitică a formelor alcaline de Y-zeoliți crește în ordinea: LiY < NaY ≃ KY ≃ RbY < < CsY; NaX este un catalizator mai activ decît NaY, dar este mai puțin selectiv; selectivitatea față de γ-tiobutirolactonă este 100% în cazul Y-zeoliților. Randamentul în γ-tiobutirolactonă crește cu temperatura sub 340°C, dar scade peste această temperatură; randamentul crește cu timpul de contact. Se dă expresia vitezei de reacție în funcție de presiunile parțiale pentru γ-butirolactonă și hidrogen sulfurat și valorile energiilor de activare la folosirea zeoliților de Li, Na și Cs. Activitatea catalitică este intensificată prin adăugare de piridină, dar puternic micșorată prin adăugare de acid clorhidric. Se discută mecanismul reacției, arătîndu-se că la transformarea de ciclu, centrul activ include tetraedrul bazic (AlO_4).

HATADA, K., TAKEYAMA, Y. și ONO, Y., Bull. Chem. Soc. Japan., **51**, nr. 2, febr. 1978, p. 448—452.

Studiul cineticii de creștere și a structurii peliculelor de sulfură de cadmiu și sulfură de zinc, depuse chimic din compuși organometalici. Peliculele fine de sulfură de cadmiu și sulfură de zinc s-au obținut prin pulverizarea unei soluții de compus organometalic într-un solvent cu conținut de sulf pe suprafața unui suport neorientat (sticlă, sital). Jetul pulverizat avea o intensitate de 0,02—0,40 mg/cm².s., iar temperatura suportului a fost 200—350°C. Studiul cineticii de creștere și a structurii peliculelor de CdS și ZnS depuse în condițiile arătate a indicat existența a trei zone cinetice de creștere, dintre care una este caracterizată prin regularitatea maximă a structurii peliculelor.

SVECINIKOV, S. V., JAROVSKI, L. F., ZAVEALOVA, L. V., POLUDIN, V. I. și RAHLIN, M. I., Izv. Acad. Nauk SSSR, Neorg. Materiali, **14**, nr. 4, apr. 1978, p. 636—640.

Utilizarea catalizatorilor pe bază de plumb în reacțiile de transformare ale oxidului de carbon și izobutanului. S-au cercetat reacțiile de transformare ale CO și izobutanului în prezența catalizatorilor de tipul Pb/Al_2O_3 și Pb. 2,5 Na/Al_2O_3. S-a stabilit că ionii de plumb prezintă o activitate catalitică considerabilă în procesele de conversie ale CO, la temperaturi de peste 350°C. În prezența catalizatorilor de plumb, izobutanul suferă o deshidratare cu descompunere. Prin introducerea în sistem a ionilor de sodiu, activitatea catalizatorilor crește.

KOBRZYNSKI, B., WASILEWSKI, A. și BENBENEK, S., Przem. Chem., **57**, nr. 5, mai 1978, p. 230—233.

INGINERIE CHIMICĂ

Condensarea parțială și rectificarea neadiabatică ale unor amestecuri binare în coloane cu umplutură. La condensarea parțială a unor amestecuri de vapori sînt adecvate aparate cu tuburi verticale în care amestecurile de vapori circulă în contracurent cu condensatul, iar lichidul de răcire este introdus în manta. Acțiunea de separare la condensare parțială se manifestă numai atunci cînd raportul lungime/diametru la tuburi este mai mare de 200. Dacă însă se introduc inele de umplutură, atunci diametrul caracteristic al conductelor poate fi micșorat, astfel încît și lungimea tuburilor poate fi mai scurtă. Pe baza exemplului *n*-heptan/benzen sînt arătate rezultatele la acțiunea de separare și de rectificare neadiabatică a unor tuburi umplute cu inele Raschig. Se stabilește că rezistența la transferul de masă în lungul tubului, la rectificarea neadiabatică, se găsește complet în faza lichidă. Pe baza considerentelor stabilite se trage concluzia că uzualele calcule referitoare la condensare parțială cu coeficienți de transfer de masă totali medii nu dau rezultate satisfăcătoare din punct de vedere fizic la rezistența de transfer de masă existentă în fază lichidă.

BLASS, E. și SAUR, H., Chem.-Ing.-Tech., **50**, nr. 7, iul. 1978, p. 525—532

Transferul de masă într-un reactor anular cu perete reactiv. O aplicație la atacul calcarului cu soluții de bioxid de sulf. Calcarul este unul din cei mai potriviți agenți neutralizanți pentru ape reziduale metal-acid, pe lîngă faptul că are importanță și pentru recuperarea bioxidului de sulf din gaze reziduale. În articol este studiată cinetica dizolvării calcarului în soluții de bioxid de sulf și se discută mecanismul controlat de dizolvare, propus de autori într-o lucrare anterioară. Concentrațiile soluțiilor de bioxid de sulf au fost 2,1 și 6,1 $g.l^{-1}$, iar vitezele lor de curgere au fost cuprinse în domeniul 10—135 $cm^3.s^{-1}$. Testele au fost efectuate într-un reactor anular, atît în regim turbulent cît și în regim laminar. Rezultatele obținute au dus la concluzia că difuziunea este mecanismul care controlează procesul. Interpretarea acestor rezultate a fost făcută pe baza unui model care include difuziunea speciilor ionice și moleculare în soluție spre și către peretele reactant. Ca o condiție experimentală s-a convenit că numerele Reynolds să fie cuprinse în domeniul 1 000—13 000 și că trecerea de la un tip de curgere la altul să se producă la $Re \cong 5\,000$.

CIAMBELLI, P., SANTORO, L. și VOLPICELLI, G., Ing. Chim. Ital., **14**, nr. 3—4, mart.—apr. 1978, p. 23—29.

Limitele criteriilor termodinamice de stabilitate în cazul sistemelor deschise. În ultimii ani, termodinamica proceselor ireversibile a marcat o dezvoltare considerabilă, mai ales că permite testarea stabilității unor sisteme chimice în curgere. Eficacitatea aplicării unor asemenea criterii trebuie însă privită în lumina constrîngerilor exterioare la care este supus sistemul în cauză. În articol se discută condițiile de stabilitate a unui reactor izotermic ideal în comparație cu condițiile binecunoscute, necesare și suficiente, de stabilitate cinetică. În continuare se examinează condițiile suficiente de stabilitate care rezultă din alegerea netermodinamică Liapounoff. Atenție deosebită se dă aplicării cineticilor autocatalitice, considerîndu-se ca bază de discuție, cazul particular a două reacții care se produc într-un reactor continuu izotermic, ideal. Se conclude, în lumina unui punct de vedere pragmatic, că pentru inginerul chimist este adecvată aplicarea unor instrumente logice la prevederea comportării unor sisteme de reacții complexe. Sub acest aspect, aproximația Glansdorff-Prigonine referitoare la probleme de stabilitate este utilă sau, cel puțin, echivalentă cu criteriile de stabilitate cinetică.

COSTA, P., Ing. Chim. Ital., **14**, nr. 3—4, mart.—apr. 1978, p. 30—37.

Optimizarea sistemelor de spălare cu soluție de NaOH. Gazele rezultate la piroliză sînt spălate cu soluție de NaOH, pentru îndepărtarea CO_2-ului și H_2S-ului, înainte de fracționarea la temperatură scăzută. CO_2 poate să se solidifice în această operație, iar H_2S otrăvește catalizatorul de hidrogenare selectivă a acetilenei. S-a stabilit o ecuație simplificată pe baze cinetice pentru proiectarea sistemului de spălare și s-a elaborat o metodă de optimizare a proiectării și operării acestor instalații pentru fabrici mari de etilenă. S-au luat în considerare vitezele de absorbție și modelul reactorului de tip coloană. Optimizarea decurge în două etape: optimizarea din punct de vedere cinetic și optimizarea costului operației. Rezultatele sînt expuse în grafice.

PICCIOTTI, M., Hydrocarbon Processing, **57**, nr. 5, mai 1978, p. 201—209.

Optimizarea temperaturii de ieșire a apei din aparatele de schimb de căldură. În practica industrială se întîlnesc două cazuri limită în exploatarea condensatoarelor sau răcitoarelor cu apă: folosirea unei cantități mari de apă pentru a menține o creștere mică a temperaturii ei sau menținerea debitului de apă la o valoare minimă. Între aceste două extreme există un optimum al temperaturii de ieșire a apei de răcire, care trebuie încorporat în calculele de proiectare pentru a minimaliza costul total. Costul total se compune din costul aparatului (în funcție de suprafața de răcire) și costul de operare (proporțional cu debitul apei de răcire). Se stabilește ecuația costului total anual care se

rezolvă cu ajutorul unui program de calcul în vederea stabilirii valorii optime a temperaturii de ieşire a apei din aparat, temperatură care determină un minimum pentru preţul de cost. Procedura dezvoltată este exemplificată pentru două cazuri.

NGUYEN, H. X., Hydrocarbon Processing, **57**, nr. 5, mai 1978, p. 245—246.

Evaluarea energetică a introducerii de pompe termice (compresoare de vapori) în instalaţii din industria chimică. Întrucît creşterile relative de energii sînt legate de cheltuieli mai mari decît la investiţii de materiale, se accentuează tendinţa generală ca la desfăşurarea proceselor să se consume cît mai puţină energie primară. În articol se prezintă problema condiţiilor în care întroducerea de pompe termice are sens din punct de vedere fizic. Considerentele sînt comparate cu consumul de energie în cazul unui proces desfăşurat prin încălzire cu abur. Se arată că necesarul de energie a diferitelor variante ale unui anumit proces pot ficomparate numai atunci cînd se ţine seamă de eficienţa bazată pe temperatura cea mai scăzută în care se poate desfăşura procesul, aceasta fiind considerată temperatură de referinţă, în locul temperaturii mediului folosită uzual.

STOCKBURGER, D. şi BARTMANN, L., Chem.-Ing.-Tech., **50**, nr. 7, iul. 1978, p. 497—502.

Influenţa proceselor termodinamice şi fluidodinamice asupra profilului presiunii de emergenţă în reactoare chimice. Recipiente de stocare şi de reacţii ale căror conţinuturi se găsesc sub presiune şi la care creşteri de presiuni necontrolate, ca urmare a unui adaos nedorit de căldură, pot conduce la situaţii periculoase, trebuie să fie prevăzute cu dispozitive de degajare. Secţiunile unor asemenea dispozitive sînt în general estimate pe baza unor proceduri fizice problematice. În articol se discută problemele fizice la destinderi în cazul unor recipiente umplute cu lichide, precum şi desfăşurarea procesului la reactoare cu reacţii exoterme. Analizarea procesului reliefului de presiune se face pe baza unor presupuneri extreme cu privire la transferul de moment şi de căldură, la curgerea în două faze. Pe baza procedurii propuse este efectuat un studiu parametric al procesului profilului de presiune la o reacţie de polimerizare. În final sînt indicate anumite recomandări privind proiectarea unei linii de vînt şi posibilităţile de a lua măsuri în privinţa amestecării cu atmosferă a jetului rezultat la destindere.

GÄRTNER, D., GIESBRECHT, H. şi LEUCKEL, W., Chem.-Ing.-Tech., **50**, nr. 7, iul. 1978, p. 503—510.

Proiectarea unor plăci de granulare şi a unor tambururi de granulare. Deşi există multiple procedee de granulare, ele pot fi clasificate, pe baza proceselor fizice care stau la baza lor, în cîteva procedee fundamentale. Între procedeele pentru obţinere de granulate, granularea în plăci şi tambururi de granulare a dobîndit mare însemnătate în diferite sectoare industriale. Pentru asemenea instalaţii au fost stabilite ecuaţii de calcul pentru capacităţi, ţinînd seamă în acest scop de anumite consideraţii mecanice şi geometrice. Atenţie s-a acordat faptului ca la trecerea pe scară industrială a instalaţiilor, produsele granulate să-şi păstreze proprietăţile, în special porozitatea şi mărimea granulelor. Condiţiile unor asemenea treceri sînt discutate pe bază de modele teoretice şi rezultate experimentale.

SOMMER, K. şi HERRMANN, W., Chem.-Ing.-Tech., **50**, nr. 7, iul. 1978, p. 518—524.

Ce trebuie să cunoască un inginer tehnolog despre compresoare. Articolul se adresează inginerilor tehnologi şi expune principalele aspecte necesare studiilor de proces, fără examinarea detaliilor de natură mecanică. Sînt prezentate tipurile de compresoare (cu piston, centrifugale, cu curgere axială), domeniile lor de aplicare, compresia în mai multe etape, temperatura limită a fluxului de refulare. Compresiile izentropică, politropică şi isotemă sînt expuse în detaliu, însoţite de proprietăţile gazelor, proprietăţi care intervin în calculele respective. Într-un exemplu se ilustrează determinarea eficienţei compresiei adiabatice şi a celei politropice, temperatura de ieşire şi putere necesară în cazul unui compresor centrifugal şi al unui compresor cu curgere axială.

DIMOPLON, W., Hydrocarbon Processing, **57**, nr. 5, mai 1978, p. 221—227.

Tendinţe la construcţia de instalaţii pentru industria de îngrăşăminte chimice. Este discutată o instalaţie de azotat de amoniu sub toate aspectele: materiile prime, caracteristicele unui azotat de amoniu de calitate, procesul de fabricaţie etc. Sînt indicate modificările tehnologice la funcţionarea instalaţiei pentru ca aceasta să corespundă mai bine cerinţelor economice şi de protecţie a mediului înconjurător. Astfel, prin aplicarea unei presiuni mai ridicate în reactorul de neutralizare rezultă un abur care poate fi folosit eficient în procesul de fabricaţie pe cînd la neutralizarea sub presiune normală, aburul rezultat nu este valorificat, ci evacuat direct, nepurificat, în mediul înconjurător, ceea ce reprezintă şi un consum mărit de materii prime şi de energie. În final sînt discutate pe larg costurile de fabricaţie a unui azotat de amoniu de 95%.

WAGENER, D. şi LAUE, K. H., Chem.-Ing.-Tech., **50**, nr. 6, iun. 1978, p. 421—425.

Studiu comparativ al calculării rezistenţei vaselor de presiune de construcţii diferite. Dezvoltarea petrochimiei, a chimiei presiunilor înalte şi a industriei prelucrătoare de pulberi a condus la realizarea unei serii de vase de presiune de diferite construcţii. La asemenea aparate moderne este necesară o permanentă comparare a aspectelor legate de construcţie, rezistenţă şi capacitate de producţie. În articol sînt discutate comparativ aspecte legate de raportul diametrelor diferitelor construcţii de recipiente şi economia de greutate rezultată; limitarea raporturilor de diametre ale diferitelor construcţii de recipiente prin curbe limită; valorile-limită şi domeniile de introducere în tehnică ale diferitelor construcţii de recipiente.

SCHWIND, H. şi SOLMECKE, K., Chem.-Ing.-Tech., **50**, nr. 6, iun. 1978, p. 430—435.

COROZIUNE

Consecinţele economice ale coroziunii în industria chimică poloneză. Comparînd pierderile şi cheltuielile legate de coroziune, ele au reprezentat doar 1,6% în 1975, în industria chimică poloneză, faţă de 2,9% în cea din S.U.A. Cu toate acestea, în referatul de faţă se recomandă luarea în serios a combaterii coroziunii şi se indică următoarele măsuri: lichidarea cauzelor şi surselor de coroziune (prin perfecţionarea tehnologiilor şi modernizarea construcţiilor), utilizarea materialelor rezistente la coroziune, a acoperirilor şi căptuşelilor rezistente la reactivii chimici, folosirea drept materiale de construcţie a materialelor metalice şi nemetalice anticorosive, de lungă durată, reducerea agresivităţii mediului prin adăugare de inhibitori, utilizarea variantelor cu electrod protector şi cu sursă externă de curent ale protecţiei electrochimice. În vederea asigurării eficacităţii luptei contra coroziunii, trebuie să colaboreze toate unităţile de cercetare de proiectare şi uzinele experimentale, care se ocupă de protecţia contra coroziunii şi de materialele anticorosive, toate întreprinderile de execuţie avînd ca sarcină utilizarea materialelor corespunzătoare şi punerea în practică minuţioasă a protecţiei contra coroziunii, toate uzinele producătoare avînd ca sarcină exploatarea şi întreţinerea corespunzătoare a instalaţiilor. Se recomandă, de asemenea, repetarea analizei pe ţară a rezultatelor luptei contra coroziunii din cinci în cinci ani.

PYRZANOWSKI, T., Korróziós Figyelö, **18**, nr. 3, 1978, p. 94—97.

CHIMIE ANORGANICĂ

Studiul extracției scandiului din soluții clorhidrice cu agenți de extracție din diferite clase și cu amestecurile acestora. S-a cercetat extracția scandiului din soluții clorhidrice cu agenți de extracție neutri, acizi și bazici. S-a stabilit că extracția scandiului cu agenți de extracție neutri are loc pe baza unui mecanism de solvatare, cu un indice de solvatare variabil. Prin capacitatea lor de a extrage scandiul, agenții neutri se ordonează în seria: tri-*n*-butilfosfat < sulfoxizi petrolieri < diizoamilmetilfosfat. În cazul extracției scandiului cu amestecuri de tri-butil-fosfat cu sulfoxizi petrolieri și cu clorura de trialchilbenzilamoniu (agent bazic) s-a constatat un efect sinergetic, iar în cazul extracției cu amestecuri de tri-butil-fosfat și acid di-2-etilhexilfosforic (agent acid)—un efect antagonist.

MIHLIN, E. B., REZNIK, A. M. și RÎJOVA, I. P., J. Neorg. Him. 23, nr. 5, mai 1978, p. 1319—1323.

Posibilitatea obținerii monoxizilor de zirconiu și de tantal la presiuni și temperaturi ridicate. S-a cercetat posibilitatea obținerii modificărilor cubice ale monoxizilor de zirconiu și de tantal, TaO și ZrO, la temperaturi și presiuni ridicate, acești oxizi neputînd fi obținuți în condiții uzuale (atmosferă inertă și temperaturi ridicate). Probele s-au preparat prin calcinarea TaO și ZrO în vid ($1{,}3 \cdot 10^{-7}$ atm), la 1400°C, timp de 10 ore și apoi s-au sinterizat la 800—1250°C, timp de 10 minute, sub o presiune de 77 kiloatmosfere. Au fost obținute modificările cubice ale ambilor oxizi, cuprinzînd și unele cantități din alte faze oxidice.

ZAINULIN, I. G., ALEAMOSCHI, S. I., ȘVEICHIN, G. P. și POPOVA S. V., J. Neorg. Him., 23, nr. 5, mai 1978, p. 1155—1157.

Interacțiunea dintre peliculele de siliciură și borosiliciură pe bază de WSi_2 cu suportul de wolfram, la temperaturi ridicate. În vederea obținerii unor pelicule de protecție deosebit de stabile, depuse pe metale greu fuzibile, s-a cercetat interacțiunea dintre peliculele termostabile pe bază de WSi_2 și WSi_2 modificate cu bor, cu suportul de metal greu fuzibil (wolfram), la temperaturi cuprinse între 1300 și 1800°C. S-a stabilit că prin recoacerea acoperirii de WSi_2 pe W, la temperaturile arătate, pelicula de protecție reacționează cu suportul, cu formarea siliciurii de wolfram inferioare, W_5Si_3. În cazul tratării prealabile a peliculei de protecție cu bor, prin recoacere se formează faza W_2B și fazele complexe $W_x(B,Si)_y$. Acoperirea de protecție din WSi_2 împiedică oxidarea metalului de bază la temperaturi de 1600—1850°C, timp de 5—10 ore. Introducerea în sistem a borului duce la creșterea duratei de protecție pînă la dublu.

ZOTOV, I. P., DAVÎDOVA, A. D., KROȘKINA, N. N., GORLOV, V. I. și ABLOGHIN, M. N., Izv. Acad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, 14, nr. 5. mai 1978, p. 879—883.

Complecșii heptacoordinați ai metalelor tranziționale din perioada a patra (3d). În ultimii cinci ani s-au pus în evidență noi complecși heptacoordinați ai metalelor de tranziție 3d. Se pare că geometria ligandului este mult mai importantă decît efectele cîmpului cristalin în determinarea numărului de coordinație și tipul complexului, în cazul acestor metale tranziționale. În articol sînt prezentați descriptiv unii dintre acești complecși, discutați în detaliu în privința efectului stabilizant al anumitor liganzi și al geometriei complecșilor.

BOGGESS, R. K. și WIEGELE, W. D., J. Chem. Educ., 55, nr. 3, mart. 1978, p. 156—158.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Prăjirea nămolului de carbonat de calciu în cuptor cu strat fluidizat. Nămolul de carbonat de calciu, rezultat din producția celulozei prin procedeul sulfat, se prăjește uzual în cuptoare rotative, în vederea lichidării deșeurilor și a valorificării varului rezultat după calcinare. Autorii au cercetat valorificarea nămolului, cu compoziția (%): $CaCO_3$— 73,6; $MgCO_3$ — 2,3; CaO— 2,8; Na_2O —1,8; SiO_2 — 0,96; R_2O_3 — 0,12 și H_2O — 18,7, prin calcinare într-un cuptor de fluidizare, care a funcționat la temperaturi pînă la 1100°C. Procesul decurge intensiv, randamentul optim (99,5 %) realizîndu-se la temperatura de 1050°C și o durată de menținere în strat de 30 minute.

VIISMAN, L. P., KUNSIK, R. O. și VEIDERMAN, M. A., J. Pricl. Him., 51, nr. 5, mai 1978, p. 1087—1091.

Descompunerea termică a sulfatului de calciu cu ajutorul unui gaz reducător care conține hidrogen, oxid de carbon, vapori de apă și bioxid de carbon. În sistemul $CaSO_4$-H_2-CO CO_2-H_2O, în intervalul de temperatură cuprins între 723 și 1223°K, este posibilă descompunerea termică a sulfatului de calciu, cu formarea intermediară de sulfură, sulfit, oxid și carbonat de calciu. Cercetările au arătat că descompunerea termică a sulfatului de calciu, în prezența unor adausuri activante (compuși de vanadiu, fluor, metale alcaline) are loc, practic, la temperaturi de 973—1023°K. În gazele evacuate de la descompunerea sulfatului de calciu, în afară de SO_2 apar, în cantități considerabile, H_2S și sulf elementar.

VLADIMIROV, P. S. și GAVRILOVA, N. I., J. Pricl. Him., 51, nr. 6, iun. 1978, p. 1201—1204.

Cauzele randamentelor scăzute în procesul de obținere a fluorurii de sodiu prin procedeul alcalin. S-au cercetat cauzele care duc la scăderea randamentelor în procesul de obținere a fluorurii de sodiu, pe baza reacției: $CaF_2 + Na_2CO_3 = 2NaF + CaO + CO_2$, care se efectuează prin topirea componentelor șarjei la temperaturi de 550—600°C. O cauză importantă a scăderii randamentului se datorește formării carbonatului dublu de sodiu și calciu, $Na_2Ca(CO_3)_2$, care leagă cantități considerabile de sodă. Formarea acestui compus este favorizată de încălzirea prea rapidă a șarjei.

LUGHININA, I. G., J. Pricl. Him., 51, nr. 5, mai 1978, p. 977—981.

SUBSTANȚE PURE. SEMICONDUCTORI

Proprietățile dielectrice și piezoelectrice ale soluțiilor solide policomponente din oxizi complecși. Prin tehnologie ceramică au fost preparate următoarele sisteme policomponente pe bază de oxizi complecși:

$PbTiO_3$—$PbZrO_3$—$PbNb_{2/3}Zn_{1/3}O_3$; $PbTiO_3$—$PbZrO_3$—

—$PbNb_{2/3}Zn_{1/3}O_3$—$PbNb_{2/3}Co_{1/3}O_3$; $PbTiO_3$—$PbZrO_3$—

$PbNb_{2/3}Zn_{1/3}O_3$—$PbNb_{2/3}Mg_{1/3}O_3$.

S-a stabilit că sistemele policomponente prezintă proprietăți dielectrice și piezoelectrice superioare față de sistemele binare și ternare care le compun. În aceste sisteme, efectul seignettoelectric crește succesiv prin introducerea cationilor din seria: Mn, Co, Zn, Ni, Mg(Li).

FESENKO, E. G., DANȚIGER, A. I. și RAZUMOVSKAIA, O. N., Izv. Acad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, 14, nr. 5, mai 1978, p. 928—931.

Sistemul In-Sb-Cd. În vederea obținerii unor noi tipuri de materiale semiconductoare s-a cercetat mai aprofundat decît pînă în prezent sistemul In-Sb-Cd. Folosind datele unor analize termodiferențiale, analiza chimică și măsurătorile de duritate, s-au construit diagramele secțiunilor politerme CdSb-In și Sb-$In_{0,5}Cd_{0,5}$ din sistemul ternar In-Sb-Cd și de asemenea secțiunile din sistemul ternar CdSb-InSb-Sb, cu concentrația constantă de 33% atomice Sb. A fost construită proiecția liquidus a sistemului cercetat și s-a stabilit că în sistem există trei eutectice duble, iar cîmpul de cristalizare a compusului InSb acoperă cea mai mare parte a diagramei.

BELOȚKI, D. P., HOȚIUMAHA, M. P., DUNDICI, M. S., MAHOVA, M. K., FRANCIUK, V.I. și LESINA, N. V., Izv. Acad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, 14, nr. 5, mai 1978, p. 838—842.

CHIMIE ORGANICĂ

Compuşi organomercurici. 23. Chinolin-8-olaţi organomercurici. Complecşi RHg(ox) (R = C_6F_5, *p*-HC_6F_4 sau *p*-$MeOC_6F_4$; ox = chinolin-8-olat) au fost preparaţi prin reacţia chinolin-8-olatului talos cu clorurile organomercurice corespunzătoare, în timp ce PhHg(ox sau meox), MeHg(ox), H_2O şi MeHg(meox) (meox = 2-metilchinolin-8-olat) s-au obţinut din hidroxid fenil- sau metil-mercuric şi chinolin-8-ol sau 2-metil-chinolin-8-ol. Cu toate că MeHg(ox), H_2O se deshidratează cu uşurinţă, apa nu a putut fi înlocuită prin liganzi (de ex. Ph_3PO, Me_2SO). Prin spectroscopie în u.v./vizibil s-a stabilit o chelatare a liganzilor de chinolin-8-olat (mai curînd decît o legătură unidentată prin O). Determinarea maselor moleculare a arătat că toţi complecşii, cu excepţia MeHg(ox) şi MeHg(ox), H_2O, sînt parţial asociaţi în benzen, cloroform şi/sau tetraclorură de carbon [K(2 monomeri $\rightleftarrows$ dimer)] în domeniul 1—40 $mol^{-1} \cdot dm^3$; aceasta sugerează că în starea solidă există o structură asociată. Spectroscopia de masă a furnizat de asemenea unele dovezi pentru structurile asociate. Se discută concluziile privind structura în lumina structurilor cristaline ale PhHg(ox) şi PhHg(meox), care au fost determinate într-un studiu efectuat în paralel.

BERTINO, R. J., DEACON, G. B. şi MILLER, J. M., Aust. J. Chem., **31**, nr. 3, mart. 1978, p. 527—535.

Oxid de trietilamină şi fier(II) ca iniţiator pentru polimerizarea metacrilatului de metil. Reacţia de demetilare a oxidului de N-amină are loc prin intermediul unor radicali liberi. Ea poate fi efectuată cu ajutorul unor săruri de metale cu acţiune reducătoare. În articol se descrie folosirea unui sistem redox format din oxid de trietilamină şi o sare de fier (II) ca iniţiator la polimerizarea metacrilaţului de metil în mediu apos. Pentru a elucida mecanismul reacţiei a fost analizată grupa finală din polimerul rezultat. S-a constatat că sistemul încorporează numai grupa amino în polimer, şi anume în proporţie de o grupă finală la o moleculă de polimer. Se sugerează un mecanism de generare de radicali primari.

BARTHIA, A. K., J. Indian Chem. Soc., **54**, nr. 12, 1977, p. 1148—1150.

MEDICAMENTE

Transformarea tetrahidro-1, 3-oxazinei în 1, 3, 5-tris(3-hidroxipropil)-hexahidro-1, 3, 5-triazină — o problemă de stabilitate. Numeroase produse farmaceutice conţin drept component fundamental un rest morfolinic. Prezenţa acestui rest cauzează deseori o micşorare a toxicităţii şi o diminuare a acţiunilor secundare. În comparaţie cu morfolina, tetrahidro-1,3-oxazina este mai instabilă; ciclul se scindează sub influenţa acizilor diluaţi, cu punere în libertate de formaldehidă. Diferiţi cercetători au încercat să introducă restul de tetrahidro-1, 3-oxazină în molecule organice obţinînd produse cu acţiune farmacologică. Autorii articolului au observat că la temperatura camerei, în decurs de 8—10 săptămîni, se produce o transformare a tetrahidro-1, 3-oxazinei în 1, 3, 5 tris(3-hidroxipropil)-hexahidro-1, 3, 5-triazină, o substanţă pînă atunci necunoscută. Această transformare este reversibilă întrucît la 125°C se reformează tetrahidro-1,3-oxazina. Ea a fost confirmată pe cale spectroscopică: spectre în i.r., spectre r.m.n. şi spectre de masă.

LINDE, H., OELSCHLÄGER, H. şi CZIRWIRZKY, C., Arzneim.-Forsch./Drug Res., **28** (I), nr. 6, iun. 1978, p. 937—940.

Acţiunea acizilor asupra dianisil-piridil- şi dipiridil-anisil-metanolilor. Au fost sintetizaţi diferiţi dianisil-piridil- şi dipiridil-anisil-metanoli care au fost trataţi apoi cu acid sulfuric, acid iodhidric sau acid formic. Produsele reacţiilor au fost foarte variate. În funcţie de poziţia grupelor metoxi, a ciclului piridinic şi de natura acidului se produc demetilări sau reduceri. Pe baza spectrelor în u.v. şi i.r., precum şi a spectrelor r.m.n. sînt discutate structurile piridoindolilor.

POSSELT, K., Arzneim.-Forsch./Drug Res., **28**(II), nr. 7, iul. 1978, p. 1056—1065.

Studii chimice asupra tuberactinomicinei. 14. O nouă sinteză a DL-capreomicinei. Peptida antituberculoasă capreomicina conţine drept component guanidinoaminoacidul ciclic capreomicidina. Studii recente au identificat acest component şi într-un antibiotic similar, în doi cogeneri, N şi O, ai tuberactinomicinelor. Un diastereoizomer al L-capreomicinei a fost descoperit drept component aminoacidic în unii inhibitori de protează, anume chimiostatina şi elastatinalul. Autorii descriu o nouă metodă de sinteză a DL-capreomicinei prin intermediul hidroxiornitinei, metodă care se bazează pe condensarea aldolică a 3-ftalimidopropionaldehidei cu [N-(1-carboxilatoetiliden) glicinato]aqua-cupru(II), îndepărtarea ionilor de cupru (II) din condensat şi separarea prin cristalizare fracţionată a formelor *eritro* şi *treo* de N-ftaloil- ß-hidroxiornitină. Metoda propusă este adecvată pentru prepararea unor guanidinoaminoacizi optic activi, în special L-capreomicidină, L-epicapreomicidină sau L-tuberactidină.

WAKAMIYA, T., MIZUNO, K. UKITA, T., TESHIMA, T. şi SHIBA, T., Bull. Chem. Soc. Jpn., **51**, nr. 3, mart. 1978, p. 850—54.

Coprecipitarea complexă de acid colic — polivinilpirolidonă în vederea măririi dizolvării griseofulvinei. Se ştie că o coprecipitare cu polimeri conduce la o apreciabilă creştere a vitezei de dizolvare a medicamentelor. Deoarece polivinilpirolidona acţionează cu o serie mare de compuşi organici, ea a fost propusă ca matrice pentru diverse medicamente, ca de exemplu sulfatiazol, B-carotenă, griseofulvină şi rezerpină. Pe de altă parte, acizii colic şi deoxicolic au capacitatea de a reduce tensiunea interfacială şi/sau să formeze compuşi de incluziune ceea ce face posibilă combinarea unei solubilizări micelare cu formarea de incluziuni. În acest scop, autorii au preparat un coprecipitat complex de polivinilpirolidonă şi acid colic, pe care l-au cercetat pe cale de cromotografie, spectre în i.r., analiză termică. Rezultatele obţinute au dus la concluzia existenţei unor interacţiuni între acid colic şi polivinilpirolidonă, cînd aceşti compuşi se găsesc în raport 1:1. În continuare au fost preparate coprecipitate de griseofulvină cu polivinilpirolidonă şi cu acid colic, în parte, precum şi cu coprecipitatul polivinilpirolidonă-acid colic. Urmărindu-se viteza de dizolvare a medicamentului, s-a constatat că atît la polivinilpiralidona cît şi la acidul colic ea creşte considerabil, polivinilpirolidona fiind mai eficientă. Cel mai bun rezultat s-a obţinut la includerea griseofulvinei în coprecipitat. Se dau explicaţii pentru această comportare diferenţiată.

BADAWY, A. A., EL-SAYED, A. A. şi KHATTAB, F. I., Parm. Ind., **40**, nr. 4, apr. 1978, p. 392—396.

Influenţa unor polimeri de suport organici, cu imbibare limitată, asupra comportării la dizolvare a unor substanţe active greu solubile. 1. Influenţarea vitezei de dizolvare prin prelucrare cu diferite substanţe de suport pe exemplul cavainei. Medicamente cu viteză mică de dizolvare reprezintă o problemă în ceea ce priveşte folosirea lor. Prelucrarea unor asemenea substanţe cu polimeri organici solubili poate conduce la o îmbunătăţire a solubilităţii lor. O altă posibilitate o reprezintă folosirea unor polimeri de suport insolubili, cu imbibare limitată, atît în solvenţi lipofili cît şi în solvenţi hidrofili. Gonflarea în solvenţi organici permite fixarea medicamentului, în formă foarte fin dispersată, de suprafaţa mare a reţelei interne a polimerului. Afinitatea suportului macromolecular pentru apă conduce la îndepărtarea medicamentului dispersat în reţea şi la dizolvarea rapidă a acestuia în solventul apos. Autorii au condus cercetările lor folosind ca medicament cavaina pură şi ca polimeri de suport compuşi din diferite clase. Ei au constatat că, practic, toate materialele de suport influenţează viteza de dizolvare a cavainei. O mărire apreciabilă a vitezei de dizolvare este produsă din grupa dextranelor, de către hidroxipropil dextran (PD-LH), din grupa poliacrilaţilor, de către metacrilat de 2-hidroxietil (PMA-H 40), din grupa derivaţilor polivinilici, de către polivinilpirolidonă (PVPP). Compoziţia chimică a substanţei suport nu dă indicaţie asupra influenţării comportării la dizolvare.

LIPPOLD, B. C. şi LÜTSCHG, R., Pharm. Ind., **40**, nr. 5, mai 1978, p. 541—549.

COLORANȚI

Studii asupra unor coloranți tioindigoizi. Sînt descrise preparările și proprietățile a trei clase de coloranți tioindigoizi, obținuți prin condensarea 4-brom-3-hidroxitionaftenei cu acenaftenchinone, fenantrenchinone și benzaldehide. Se face o comparație între valorile λ_{max} ale acestor coloranți, explicîndu-se variațiile de culori prin structurile compușilor respectivi.

BANERJI, K. D., MAZUMDAR, A. K. D. și GUHA, S. K., J. Indian Chem. Soc., **54**, nr. 10, oct. 1977, p. 969—970.

LACURI ȘI VOPSELE

Caracteristicile dispersiilor cu pigmenți magnetici. Deși tehnica lacurilor și tehnica benzilor magnetice sînt legate între ele printr-un număr mare de probleme similare, o diferență semnificativă constă în calitățile magnetice ale pigmenților, care nu influențează numai calitatea produsului final ci și proprietățile și prelucrabilitatea lacurilor. Pe exemplul unui pigment magnetic — modificarea γ-Fe_2O_3 — au fost efectuate cercetări reologice, cercetări cu privire la comportarea la sedimentare, cercetări cu privire la influența concentrației critice a volumului pigmentului. Discuțiile sînt prezentate comparativ cu comportarea pigmentului nemagnetic α-Fe_2O_3, de aceeași conformație. Se ajunge la concluzia că dispersarea și prelucrabilitatea lacurilor sînt îngreuiate de forțele magnetice și că este necesar un surplus de substanțe auxiliare pentru a se corespunde cerințelor de calitate magnetică, omogenitate și uniformitate ale straturilor magnetice.

KOBER, H. și WIMBERSKY, W., Farbe Lack, **84**, nr. 5, mai 1978, p. 306—309.

Cianurat de triglicidil. Cianuratul de triglicidil drept component respectiv în lacuri pulverulente, rezistente la intemperii, pe bază de poliesteri lipsiți de ulei și care conțin grupe carboxil. Acoperirea pe cale electrostatică cu lacuri reprezintă un progres important în domeniul protecției suprafețelor răspunzînd cel mai bine dintre toate acoperirile cu lacuri cerințelor ecologice de care trebuie să țină seamă atît producătorul cît și consumatorul. În comerț au fost introduse lacuri pulverulente, rezistente la intemperii, pe bază de poliacrilați, poliuretani și poliesteri, dintre care cea mai mare însemnătate au dobîndit poliesterii care sînt lipsiți de ulei și conțin grupe carboxil reticulabile și care se găsesc în combinație cu cianuratul de triglicil drept component de reacție. În articol sînt descrise atît prepararea cît și proprietățile cianuratului de triglicil (întărire, proprietăți mecanice, stabilitate la coroziune, proprietăți termice, stabilitate la lumină și la intemperii etc.). De asemenea sînt prezentate o serie de compoziții pentru lacuri pulverulente și posibilitățile de testare ale acestora.

MARQUARDT, W. și GEMPELER, H., Farbe Lack, **84**, nr. 5, mai 1978, p. 301—306.

Reticularea unor copolimeri de dispersie care conțin grupe N-alcoximetil. Desfășurarea reacției unor pelicule de copolimeri care conțin grupe N-(*n*)- sau N-(izo)-butoximetilacrilamidice poate fi determinată din modificările extincțiilor relative a benzii de adsorbție 1085 cm^{-1}. Rezultatele obținute sînt comparate cu cele obținute la măsurători de conflare a peliculelor în tricloretilenă. S-a constatat că reacția decurge sensibil chiar la temperatura camerei. Este preferabil, însă, să se efectueze reacția la temperaturi peste 120°C, cînd viteza de reacție este mult mărită. S-a constatat că reactivitatea este la fel de mare la *n*-derivat cît la izo-derivat. Energia de activare, calculată din dependența vitezei de reacție de temperatură, este de circa $60 \cdot 10^3$ J(14 kcal).

ŠŇUPÁREK, J. și KREJCAR, E., Farbe Lack, **84**, nr. 5, mai 1978, p. 312—315.

PETROCHIMIE

Aplicarea procesului de hidrocracare pentru obținerea unor cantități mai mari de produse de distilare. Prognozele arată creșterea necesarului de produse de distilare (petroluri și motorine diesel), într-o măsură care depășește potențialul țițeiului în aceste produse. O variantă convenabilă pentru suplinirea cantităților necesare de distilate este procesul de hidrocracare aplicat distilatelor ușoare de vid, deoarece hidrocracarea oferă randamente mari în distilate de calitate foarte bună și permite o mare flexibilitate în condițiile de operare. Pe baza datelor obținute la scară industrială, se discută capacitatea instalației firmei UOP de hidrocracare HDC Unibon de a fi adaptată cerințelor arătate, precum și performanțele unui catalizator îmbunătățit pentru procesul de hidrocracare. Rezultatele sînt prezentate pentru două cazuri de operare: la o conversie totală și la conversie parțială. Datele de operare a catalizatorului îmbunătățit sînt însoțite de date privind caracterizarea materiei prime și a produselor rezultate în proces.

SIKONIA, J. G., JACOBS, W. L. și GAMBICKI, S. A., Hydrocarbon Processing, **57**, nr. 5, mai 1978, p. 117—121.

Mai multe posibilități de aplicare a procesului de hidrocracare. Se prezintă experiența firmelor IFP-BASF în dezvoltarea catalizatorilor de hidrocracare, a instalațiilor de hidrocracare și în întrebuințarea diferitelor materii prime pentru hidrocracare. Sînt discutate rezultatele obținute în operarea industrială a procesului de hidrocracare într-o etapă și în două etape, întrebuințînd ca materii prime păcura și gudronul de vid. Materiile prime provin din diferite țițeiuri. Procesul de hidrocracare este nepoluant; pentru maximalizarea produselor medii de distilare din distilate de vid și păcură, el este procesul cel mai avantajos. Integrarea unei etape de dezvoltare cu solvent mărește gama de materii prime ce pot fi prelucrate prin hidrocracare.

BILLON, A., FRANCK, J. P., PERIES, J. P., FEHR, E., GALLEI, E. și LORENZ, E., Hydrocarbon Processing, **57**, nr. 5, mai 1978, p. 122—128.

CHIMIE ANALITICĂ

Benzoil-m-nitroacetanilida ca reactiv gravimetric pentru mangan (II). Există numai un număr foarte redus de reactivi organici cu care manganul poate fi determinat, din care cauză oxidarea la permanganat de potasiu este aplicată în mod curent pentru acest scop. Autorii recomandă drept reactiv gravimetric pentru manganul (II) benzoil-*m*-nitroacetanilida. Se lucrează la *p*H aproape neutru (6,5—8,0), precipitatul obținut fiind apoi uscat la 120°C. El are compoziția $Mn(C_{15}H_{11}O_4N_2)_2$. Prezența de Ag^+ și Tl^+ nu interferează; Cu^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+} și VO_2^{2+} sînt mascați cu ioni citrat; Ni^{2+}, Co^{2+} și Fe^{3+} sînt mascați de ioni sulfosalicilat; Pb^{2+}, Bi^{3+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, UO_2^{2+} și WO_4^{2-} sînt blocați cu ioni tartrat; Hg^{2+} este blocat de ioni iodură. Din studii de descompunere termică rezultă că complexul dintre benzoil-*m*-nitroacetanilidă și mangan (II) este stabil pînă la 220°C, după care are loc o descompunere exotermă rapidă. Metoda este rapidă și exactă, devierea medie standard fiind $\pm 0{,}21\%$.

MANDAL, S. K. și DAS, J., J. Indian. Chem. Soc. **54**, nr .10, oct. 1977, p. 951—953.

Utilizarea trioxifluoronelor pentru determinarea fotocolorimetrică a zincului. S-a cercetat determinarea cantitativă a zincului cu ajutorul a 24 derivați ai 2, 3, 7-trioxifluoronei pe baza unor reacții de complexare, care permit dozarea zincului prin spectrofotocolorimetrare. Cele mai bune rezultate s-au obținut folosind pentadecilfluorona, antracenilfluorona și vanililfluorona. Zincul formează cu trioxifluoronele doi complecși la un raport dintre componente Zn:R = 1: 1 (*p*H 8,5) și Zn:R = 1:2 (*p*H 10,2). Se indică metoda de lucru.

NAZARENKO, V. A., BIRNIK, A. E., RUBEL, A. P. și ULIANOVA, T. N. J. Analit. Him., **33**, nr. 5, mai 1978, p. 903—908.

Determinarea prin extracție și polarografiere a cuprului cu ajutorul 8-mercaptochinolinei. A fost pusă la punct o nouă metodă de determinare a cantităților mici de cupru (de ordinul 10^{-5} g/l). Metoda se bazează pe extracția cuprului cu o soluție de 8-mercaptochinolină în alcool etilic, în prezență de naftalină topită. Extractul de naftalină se dizolvă în dimetilformamidă, după care se trece la polarografierea probei la o tensiune de 4 mV. Metoda este caracterizată prin simplitate și sensibilitate.

TOPOVA, V. J., BUDNIKOV, G. K., JIANGULOVA, F. G. și JURAVLEVA, I. L., J. Analit. Him., 33, nr. 5, mai 1978, p. 894—896.

Cromatografie gaz-solid și gaz-lichid pe coloane capilare acoperite cu negru de fum grafitizat. Pentru confecționarea coloanelor capilare cu strat poros, capilarele de sticlă se umplu cu o suspensie stabilă de negru de fum grafitizat, apoi se introduce treptat tubul într-un cuptor și se evaporă solventul, astfel încît adsorbentul se fixează în strat subțire pe pereții coloanei. Coloanele obținute sînt foarte selective în separarea prin cromatografie gaz-solid a izomerilor structurali și geometrici. Ele pot fi impregnate cu diferite faze staționare polare și apolare. Dacă cantitatea fazei staționare este mare, coloanele sînt foarte stabile și pot fi încărcate cu mari cantități de probe. În felul acesta pot fi utilizate cu succes și în cromatografia de gaze cuplată cu spectrometria de masă pentru analiza de urme.

BÉKASSY, S., VIDAL-MADJAR, C., GONNORD, M. F., ARPINO, P. și GUIOCHON, G., Magy. Kém. Lapja, 33, nr. 5, mai 1978, p. 232—239.

APE REZIDUALE. POLUARE

Cercetarea extracției acizilor C_1—C_4 din apele reziduale din producția acizilor grași sintetici. În producția acizilor grași sintetici, în procesul de spălare a masei oxidate și a aerului din turnurile de oxidare, rezultă ape reziduale care conțin circa 20% acizi carboxllici cu masă moleculară mică. În vederea separării acizilor grași C_1—C_4 a fost pusă la punct o schemă tehnologică, bazată pe extracție cu benzen și acetat de etil. Pe baza schemei propuse se pot valorifica pînă la 90% din acizii grași inferiori, prezenți în apele reziduale.

POLEAKOVA, L. V., KOMAROVA, L. F. și GARBER, I. N., J. Pricl. Him., 51, nr. 6, iun. 1978, p. 1367—1372.

Extragerea ionilor amoniu din apele reziduale din producția îngrășămintelor complexe și valorificarea acestora prin schimb ionic. Pe baza unui model matematic a fost pusă la punct schema tehnologică a procesului de purificare de ionul amoniu a apelor reziduale din producția de îngrășăminte complexe. Schema, care se bazează pe utilizarea unor coloane cu schimbători de ioni (cationiți), a fost verificată într-o instalație pilot, cu o capacitate de 100—150 l/h ape reziduale. Regenerarea cationiților se face folosind soluții diluate de acid fosforic, iar eluatul obținut se valorifică în producția îngrășămintelor.

AȘINOV, A., J. Pricl. Him., 51, nr. 5, mai 1978, p. 991—997.

DIVERSE

Higroscopicitatea unor substanțe folosite în farmacie. 2. Interacțiuni între polietilenglicoli și soluții de sorbită. Polietilenglicolul anhidru, cu masă moleculară mică, se poate comporta ca un plastifiant, avînd o higroscopicitate destul de mare, funcție de gradul de polimerizare. Tot ca plastifiant se comportă și sorbita, folosită, de obicei în soluție 70%. S-a ridicat problema dacă atunci cînd se amestecă părți egale de polietilenglicol de masă moleculară mică cu o soluție apoasă de sorbită, are loc o reacție chimică, ținînd seama de faptul că, după un timp mai mult sau mai puțin scurt, rezultă niște mase solide de culoare albă. Cu ajutorul diferitelor metode (cromatografie de gel, cromatografie în strat subțire, analiză termodiferențială) s-a putut arăta că în amestecuri de polietilenglicol și soluții de sorbită nu are loc o reacție chimică care ar conduce la mărirea masei moleculare a uneia din componente. Mărirea viscozității amestecurilor pînă la formarea de mase solide este condiționată numai de cristalizarea sorbitei, ca urmare a higroscopicității polietilenglicolului.

LIST, P. H. și THRON, TH. , Pharm. Ind., 40, nr. 3, mart. 1978, p. 253—256.

Modelarea reglării chimice a respirației și simularea ei pe computer. Articolul tratează modelarea reglării chimice a respirației. Modelul este construit din unități perfect amestecate. Sistemul autorilor se compune din spațiul de „plămîni", trei consumatori de oxigen legați în paralel (compartimentele „mușchi", „creier" și „restul țesuturilor", precum și spațiile „arterial" și „venal" care simulează întîrzierea provenită de la circulația sîngelui. Procesele chimice ale metabolismului sînt considerate ca fiind de ordinul zero. Ventilația alveolară a fost considerată drept o funcție neaditivă a O_2 și CO_2 arterial, precum și a CO_2 arterial din creier. Utilizînd modelul elaborat, s-a întocmit un program de computer, cu ajutorul căruia s-a simulat răspunsul în timp al sistemului în cazul creșterii conținutului de CO_2 al aerului din exterior. Între rezultatele obținute prin simulare și cele găsite experimental concordanța a fost bună. După părerea autorilor, prin lărgirea corespunzătoare a numărului de relații de reglare, modelul lor se pretează și la simularea proceselor care au loc în cursul unor perturbări complexe.

DEUTSCH, T. și IRINYI, GY., Magy. Kém. Lapja, 33, nr. 5, mai 1978, p. 244—248.

Posibilitatea descoperirii de noi zăcăminte de petrol brut în Africa occidentală. Continentul african a produs în anul 1977 aproximativ 320 milioane m^3 petrol brut, din care 58% în Africa de nord (în special în Libia și Algeria) și 42% în Africa occidentală (în principal în Nigeria și Gabon). Se apreciază că în Africa occidentală, între Senegal și Angola, există rezerve mari de petrol brut ce urmează a fi pus în evidență prin explorări viitoare. Prima descoperire de petrol brut, în Africa occidentală, s-a făcut în anul 1956, în Nigeria. Producția de petrol brut a atins 29 milioane m^3 în 1965 și a devenit de aproape cinci ori mai mare în 1970, ca în 1977 să atingă cifra de 122 milioane m^3. În prezent producția de petrol brut nigerian reprezintă aproximativ 80% din producția de petrol brut din Africa occidentală. Al doilea mare producător de petrol brut este Gabon, care în 1977 a atins o producție de 12,9 milioane m^3. Angola, cel de al treilea producător de petrol brut din Africa occidentală, a atins în 1978 aproximativ 24300 m^3/zi care reprezintă aproximativ 8,9 milioane m^3/an. Republica Congo, Zaïr, Camerun, Coasta de Fildeș și Ghana produc în prezent mai puțin de 5% din petrolul extras din Africa occidentală. Deoarece există mari perspective de descoperire a noi zăcăminte de petrol în această zonă, în prezent se fac intense cercetări și foraje atît pe continent cît și în zonele submarine, pînă la distanțe de 25 km de coastă.

QUINLAN, M., Petroleum Econom. 45, nr. 6, iunie 1978, p. 194—196.

Transportul maritim al produselor petroliere și petrolului brut, la finele anului 1977. Reluarea activității normale de transport al petrolului brut este o problemă de timp. Se presupune că în viitorul apropiat cererea de capacitate la transportul maritim va rămîne aproximativ constantă. La sfîrșitul anului 1977, flota mondială de petrol însuma 332,5 milioane tone, din care 36% proprietăți ale societăților petroliere. Se prezintă capacitatea de transport maritim pentru petrolul brut, pe țări, la finele anului 1977. Excedentul de capacitate de transport pentru petrolul brut, la finele anului 1977, a fost de 124 milioane tone. Petroliere, însumînd o capacitate de transport de 29,4 milioane tone, au fost dezafectate și se estimează că în 1980 vor fi dezafectate nave petroliere însumînd o capacitate de 42,5 milioane tone petrol brut. Capacitatea de transport maritim, pentru produsele petroliere, a fost de 30,5 milioane tone la sfîrșitul anului 1977 (1345 nave de capacități cuprinse între 10000 și 35000 tone); mai erau în construcție circa 76 nave totalizînd o capacitate

de transport de aproximativ 2 milioane tone. Se prevede o creştere a capacităţii de transport pentru produsele petroliere ca urmare a numeroaselor proiecte de rafinării ce urmează a fi construite în Orientul Mijlociu.

TUCKER, E. S., Petroleum Econom., **45**, nr. 5, mai 1978, p. 162—164.

Securitatea oferită de stocurile de rezervă. Ca urmare a crizei petrolului din 1973—1974, şi pentru preîntîmpinarea unor noi dificultăţi în aprovizionarea cu petrol brut, s-au constituit, în numeroase ţări, stocuri petroliere denumite „rezerve de securitate". Volumul acestor stocuri se stabileşte adesea prin numărul de zile de consum normal, naţional, pe care aceste stocuri îl pot asigura. Două organisme internaţionale, Comunitatea Economică Europeană şi Agenţia Internaţională de Energie, au elaborat o reglementare privind volumul stocajelor de rezervă, volum care trebuie să asigure, în 1980, 90 zile de consum normal sau, respectiv, 90 zile din importurile nete (pentru ţările cu zăcăminte petroliere). De asemenea, s-a elaborat un program detaliat care precizează modul cum vor fi utilizate aceste stocuri în cazuri de urgenţă. În funcţie de reducerea accidentală a importului, se prevede, pe lîngă utilizarea unei părţi din stocurile de rezervă, şi reducerea consumului intern de petrol brut. În prezent, ţările membre ale A.I.E. dispun de rezerve echivalente la 45—60 zile de importuri nete. Cifra de 90 zile de importuri nete este aleasă arbitrar şi reprezintă speranţa ţărilor membre ale A.I.E. că nu se vor produce serioase rupturi în aprovizionarea cu petrol brut.

KRAPELS, E. N., Petroleum Econom., **45**, nr. 7, iul. 1978, p. 228—231.

Pentru mări curate. Cu toate că utilizarea petrolului aduce avantaje inestimabile omenirii, posibilitatea poluării mărilor şi oceanelor cu petrol provenit din accidente ale vaselor petroliere sau ale puţurilor submarine devine o realitate, punînd în pericol viaţa marină şi reprezentînd o ameninţare continuă pentru plajele populate. Cu toate că asemenea accidente sînt destul de rare, pericolul poluării rămîne totdeauna prezent. Se menţionează că în transportul petrolului activează peste 3000 de nave (tancuri petroliere). Prevenirea poluării mărilor cu produse petroliere a făcut obiectul conferinţei ţinute de Organizaţia Maritimă Consultativă Internaţională la Londra, în luna februarie 1978, la iniţiativa guvernului american. Au fost propuse măsuri pentru evitarea poluării mărilor cu apa utilizată ca balast în tancurile petroliere, pe ruta de întoarcere spre zonele de aprovizionare cu petrol; această apă va putea fi deversată în mare la un debit mai mic de 60 litri/milă parcursă şi nu mai aproape de 50 mile de coastă. Se propune construirea de rezervoare speciale de balast sau de decantare a produselor petroliere; s-au propus procedee de spălare a pereţilor rezervoarelor din tancurile petroliere. Pentru preîntîmpinarea incendiilor s-a propus echiparea navelor cu instalaţii pentru producerea de gaz inert. Se estimează că modernizarea flotei petroliere, în ansamblu, va costa 4—6 miliarde de dolari.

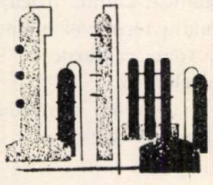
TUCHER, E. S. Petroleum Econom., **45**, nr. 3, mart. 1978, p. 86—87.

O industrie la răscruce de drumuri. Resursele mondiale de cărbune se estimează la mai mult de 10000 miliarde tone echivalente de antracit, depăşind cu mult rezervele mondiale de petrol şi gaze naturale. Aplicînd metodele clasice de exploatare a zăcămintelor de cărbune, se va putea extrage doar o mică parte din resursele disponibile. Se propun metode moderne de extracţie a cărbunelui cum ar fi: gazificarea în situ, automatizarea totală a procesului de extracţie utilizînd roboţi, precum şi extragerea hidraulică a cărbunilor. Primele cercetări privind gazificarea in situ au avut loc în Anglia la începutul acestui secol (1912). Astfel de cercetări au avut loc şi în S.U.A, R.F.G, Belgia, U.R.S.S, Canada. Se prezintă schema unei astfel de exploatări (se forează puţuri la distanţe de 30—60 m; se injectează aer în stratul de cărbune, care arde producînd un gaz sărac, ce conţine CO, gaz care este recuperat la suprafaţă prin puţurile vecine). Gazele sărace, produse prin combustia cărbunelui în strat, pot fi utilizate la producerea de energie electrică în termocentrale ce se găsesc în imediata apropiere a acestor exploatări. În prezent, gazificarea subterană nu se face la scară industrială. Extracţia cărbunelui cu ajutorul jetului de apă se aplică cu succes de cîteva luni în R.F.G. (aproape de Dortmund în Ruhr) într-o mină de adîncime 800 m; se speră să producă prin această tehnică circa 1,3 milioane t/an.

RAHMER, B. A., Petroleum Econom., **45**, nr. 6, iun. 1978, p. 201—204.

Întrebuinţarea şisturilor bituminoase. Rezervele mondiale de şisturi bituminoase, exprimate în 10^6 m^3 ulei de şist (cu peste 42 l/t) sînt de 530 000, la nivelul anului 1973, dintre care 2/3 sînt localizate în S.U.A. Conţinutul în ulei al şisturilor bituminoase variază foarte mult: 31% (346 l ulei/t şist) în cazul zăcămintelor din Australia şi 3% (32 l/t) în cazul zăcămintelor din China. Analiza tipică a unui ulei de şist arată 86,2% g substanţă minerală (din care 50% earbonaţi, 19% feldspaţi, 15% ilit, 10% cuarţ, 5%-analcim şi 1%-pirită) şi 13,8% g substanţă organică (din care 80,5% carbon, 10,3% hidrogen, 5,8% oxigen, 2,4% azot şi 1% sulf). Procesele primare de prelucrare chimică a şisturilor bituminoase ar putea fi combustia în staţii de generare de putere şi carbonizarea la temperaturi joase pentru producerea de ulei de şist şi de gaze. Problema esenţială în întrebuinţarea şisturilor bituminoase este cantitatea mare de steril, care reduce mult beneficiul şi determină probleme tehnice speciale. Este interesant a aplica metode de prelucrare ce iau în considerare întrebuinţarea reziduului mineral în calitate de materie primă pentru fabricarea de materiale de construcţie.

WEFING, H., Erdoel Erdgas Z., **94**, nr. 5, mai 1978, p. 180—185.



recenzii

L. BADEA: **Modelarea bilanţurilor de materiale ale schemelor complexe.** Seria: Ingineria chimică. Ed. tehnică, Bucureşti, 1978, 182. pag.

Cartea tratează o temă deosebit de importantă în ingineria chimică, pe de o parte, datorită faptului că determinarea bilanţurilor de materiale este necesară în toate etapele de realizare a proceselor tehnologice şi, pe de altă parte, datorită faptului că analiza schemelor constituite din elemente (stadii) interdependente nu a găsit pînă în prezent o rezolvare cantitativă corespunzătoare.

Lucrarea se distinge în primul rînd prin faptul că oferă o serie de modele matematice originale pentru determinarea bilanţurilor de materiale ale schemelor complexe ceea ce prezintă avantaje importante ca, de exemplu:

— pot fi aplicate pentru scheme la diferite „niveluri de cunoaştere" a proceselor tehnologice, în funcţie de necesităţi şi de calitatea şi cantitatea datelor disponibile;

— pot fi rezolvate corespunzător prin metode matematice moderne (analiză numerică, programare liniară, programare mixtă, programare neliniară, programare dinamică), folosind în cazul problemelor de dimensiuni mari calculatoare electronice;

— pot fi aplicate eficient la scheme cu un mare număr de stadii interdependente, de fluxuri de materiale şi componenţi precum şi în cazurile cînd fluxurile de materiale sînt constituite din materii prime în amestec cu componenţi inerţi, impurităţi sau produse finite;

— pot fi folosite pentru determinarea structurii optime a schemelor complexe pe baza criteriilor economice ale proceselor respective (beneficiul maxim sau suma cheltuielilor minime de fabricaţie);

— permit determinarea bilanţurilor de materiale ale schemelor reprezentînd procese nestaţionare.

Expunerea materialului este bine organizată, conducînd pe cititor de la problemele mai simple: definiţiile, principiile de bază şi proprietăţile schemei (cap. 1), bilanţul de materiale al stadiului fără reciclu (cap. 2), la problemele mai complicate: bilanţul de materiale al stadiului cu reciclu (cap. 3), bilanţul de materiale al schemei constituite din mai multe stadii interdependente (cap. 4) şi optimizarea bilanţului de materiale al schemei complexe (cap. 5).

Prezentarea materialului este sintetică, dar în acelaşi timp foarte clară.

Dezavantajele unei expuneri concentrate sînt eliminate prin numeroase exemple de calcul reprezentative, care permit chiar şi cititorilor mai puţin familiarizaţi cu problemele de modelare matematică să înţeleagă uşor şi să folosească modelele tratate. Exemplele de dimensiuni mici dau posibilitatea verificării lor cu ajutorul minicalculatoarelor sau chiar manual.

Unele exemple sînt rezolvate prin mai multe modele (ale autorului sau ale altor autori) dînd astfel posibilitatea comparării performanţelor diferitelor modele.

Meritul deosebit al lucrării se datoreşte faptului că în ansamblu aceasta nu tratează ceea ce se cunoaşte în prezent, teoretic şi aplicativ, în problema modelării bilanţurilor de materiale ale schemelor complexe, ci ceea ce trebuie cunoscut pentru abordarea ştiinţifică a acesteia.

Prefaţa semnată de academician Emilian Bratu constituie o admirabilă prezentare a necesităţii, originalităţii, calităţii şi aplicabilităţii lucrării.

Cartea este utilă cercetătorilor, proiectanţilor şi tehnologilor din industria chimică şi industriile înrudite, precum şi cadrelor didactice şi studenţilor din domeniul ingineriei chimice.

Un merit important revine Editurii tehnice pentru iniţiativa includerii unei asemenea lucrări în programul său de lucru şi pentru operativitatea cu care a editat-o.

C. CRAIU

F. URSEANU, C. TĂRĂBĂŞANU-MIHĂILĂ şi G. BOGZA: **Probleme de chimie şi de tehnologie chimică,** Ed. tehnică, Bucureşti, 1978, 384 pag.

În ultimul timp, în editurile din ţară au apărut numeroase culegeri de probleme de chimie adresate fie elevilor de liceu, fie celor care se pregătesc pentru concursul de admitere în institutele de învăţămînt superior, sau chiar probleme de tehnologie chimică pentru elevi şi studenţi. Asemenea culegeri sînt întotdeauna bine primite, datorită dorinţei crescînde a tineretului de a se pregăti tot mai temeinic în ramurile de viitor ale ştiinţei şi industriei.

Cartea de probleme a colectivului de cadre didactice din Institutul Naţional de Chimie se diferenţiază totuşi de celelalte cărţi similare apărute, atît prin conţinutul său şi tematica problemelor rezolvate şi propuse, cît mai ales prin sistematizarea tipurilor de probleme pe ramurile chimice (chimie anorganică, chimie organică, chimie fizică), inginerie chimică (bilanţ termic şi bilanţ de materiale) şi pe toate ramurile de interes ale tehnologiei chimice.

Capitolul I „Noţiuni ajutătoare pentru calculele chimice" este cel mai voluminos. Pornindu-se de la probleme simple, pe care le pot aborda şi elevii de liceu (stabilirea compoziţiei unei substanţe, stabilirea formulelor chimice, calcule stoichiometrice), autorii exemplifică şi propun probleme de chimie din ce în ce mai complicate (aplicaţii la reacţii în fază gazoasă, la reacţii decurgînd în soluţii, inclusiv proprietăţile soluţiilor, probleme de cinetică chimică, termochimie etc.). Capitolul cuprinde un număr impresionant de probleme rezolvate (în total circa 300). La sfîrşitul fiecărei secţiuni a capitolului se propune un număr suficient de mare de probleme, care să permită fixarea noţiunilor expuse în secţiune, pe de o parte, şi a modului de rezolvare a tipurilor de probleme exemplificate, pe de altă parte. Considerînd şi numărul de probleme recapitulative propuse la încheierea acestui capitol, numărul total de probleme de chimie indicate spre rezolvare se ridică la circa 550.

Capitolul următor, „Bilanţul de materiale şi bilanţul termic", este scurt şi cuprinde toate indicaţiile necesare pentru rezolvarea inginerească a unei probleme de tehnologie chimică. Fiind un capitol ajutător, acesta nu conţine decît 14 probleme, a căror rezolvare completă este prezentată cu toate amănuntele. Prin aceste exemplificări şi prin expunerea teoriei necesare, capitolul este util şi în exemplificarea modului în care trebuie abordată rezolvarea unui proiect de an.

Capitolul III este dedicat problemelor de tehnologie anorganică. Prin faptul că autorii s-au străduit să cuprindă toate ramurile importante ale tehnologiei anorganice, cartea permite o orientare a elevilor la înscrierea lor la concursurile de admitere în facultăţi. Capitolul IV, avînd 19 secţiuni, cuprinde ramurile tehnologiei organice. În total, pe cele două capitole de tehnologie chimică, cititorul găseşte tratarea completă a circa 90 de probleme, iar pentru aprofundarea modurilor de rezolvare i se mai propun încă circa 275 de probleme.

Trebuie subliniat faptul că, în tot cuprinsul lucrării, autorii s-au străduit, aşa cum subliniază prof. dr. doc. Alexandru Balaban în prefaţă, să stimuleze inteligenţa, priceperea şi hărnicia celor care studiază chimia. Problemele cuprind date reale, culese din cărţi de specialitate şi din experienţa proprie a autorilor. Problemele de inginerie chimică şi de tehnologie chimică sînt exemplificate prin numeroase scheme tehnologice, acestea imprimînd lucrării şi un anumit caracter informativ.

Fl. BADEA

▲ ▲ ▲

M. M. SCHUMACHER: Enhanced Oil Recovery. Secondary and Tertiary Methods. **Creşterea factorului final de recuperare. Metode de recuperare secundară şi terţiară.** Ed. Noyes Data Corporation, Park Ridge, New Jersey, S.U.A., 1978, XI + 207 pag. (32 fig. + 57 tabele).

Lucrarea reprezintă o sinteză a volumului nr. 22 din Energy Technology Review şi a volumului nr. 103 din Chemical Technology Review, editate de N.D.C. Datele tehnologice prezentate provin, în special, din studii iniţiate de foruri guvernamentale şi din brevete ale S.U.A.

Descrierea metodelor prezentate este făcută însă sumar, prin generalităţi rezultate din alte lucrări de specialitate, scopul principal al lucrării fiind acela de a oferi cititorului posibilitatea unei informări la zi şi într-un număr relativ mic de pagini asupra procedeelor şi perspectivelor privind extragerea unei cantităţi de ţiţei mai mari din zăcămintele cunoscute.

Stadiul şi ritmul actual de dezvoltare a industriei sînt caracterizate de consumul enorm de energie şi materii prime, din care o pondere însemnată revine petrolului, atît ca sursă energetică, cît şi ca materie primă. În timp ce pe plan mondial se înregistrează o creştere însemnată a cerinţelor de petrol, producţia de ţiţei din zăcămintele cunoscute înregistrează un declin natural, o însemnată cantitate de ţiţei rămînînd în zăcămînt la sfîrşitul exploatării prin metode convenţionale.

Pînă nu de mult se considera această rezervă de ţiţei ca neexploatabilă economic. Dezvoltarea tehnologiei de extracţie, precum şi creşterea preţului tonei de ţiţei pe plan mondial au dus la reconsiderarea acestei idei, ducînd la repunerea în exploatare a unor zăcăminte prin folosirea de metode de recuperare secundară sau chiar terţiară. Primul capitol al cărţii se referă la semnificaţia acestor metode, la definirea scopului şi potenţialului acestora.

Următoarele trei capitole informează cititorul asupra metodelor de recuperare secundară şi terţiară folosite pe plan mondial pînă în prezent. La fiecare metodă este redat concis principiul metodei, după care se trece la discutarea aspectelor economice ale aplicării ei, scoaterea în evidenţă a avantajelor şi a dezavantajelor. Se arată care sînt principalele proiecte aplicate în S.U.A., precum şi perspectivele privind aplicarea lor în viitor, ţinînd cont de particularităţile fiecărei metode.

Capitolul al cincilea este consacrat în întregime metodelor de recuperare a ţiţeiului, în special din zăcăminte al căror mediu poros are o permeabilitate foarte mică, prin explozii nucleare subterane.

După o descriere sumară a acestei tehnologii, se fac cîteva referiri la experienţele efectuate în U.R.S.S., în acest scop. În încheiere se discută pe scurt posibilitatea utilizării exploziilor nucleare pentru crearea de rezervoare pentru înmagazinarea subterană a ţiţeiului sau a gazelor în apropierea marilor consumatori sau a porturilor.

În capitolul al şaselea se face o analiză comparativă a metodelor de recuperare a ţiţeiului, în scopul uşurării sarcinii inginerului în selectarea metodei care să fie folosită în exploatare sau, atunci cînd se optează pentru mai multe metode, care să fie succesiunea aplicării lor. Se discută astfel aplicarea metodelor de injecţie de fluide micelare, injecţie de fluide cu polimeri, injecţie de bioxid de carbon, injecţie de alte fluide miscibile şi a metodelor termice, cum sînt combustia subterană şi injecţia de abur. Se dau numeroase exemple şi se enumeră caracteristicile zăcămintelor la care una sau mai multe din metode au fost aplicate cu succes, în special, în S.U.A.

În capitolul al şaptelea se tratează problema materialelor necesare şi a cercetărilor ce trebuie făcute pe zăcămînt pentru aplicarea unei metode de recuperare terţiară.

Într-o serie de tabele sînt enumerate substanţele care sînt necesare pentru aplicarea unei metode de injecţie de polimeri, injecţie de fluide micelare, fluide miscibile etc., precum şi materialele necesare pentru combaterea unor fenomene nedorite care pot apărea în zăcămînt la aplicarea unei astfel de metode (de exemplu schimbul ionic nedorit sau combaterea bacteriilor care pot degrada polimerii şi surfactanţii folosiţi în injecţiile de polimeri şi fluide micelare). La sfîrşitul capitolului sînt enumerate principalele direcţii de cercetare în vederea aplicării unei metode de recuperare terţială.

Capitolul opt este consacrat problemelor de protecţie a mediului înconjurător care apar în special la aplicarea metodelor chimice de recuperare secundară şi terţiară.

Astfel, în procesele de recuperare cu polimeri, surfactanţi, fluide micelare etc., apare posibilitatea poluării mediului cu aceste substanţe care pot degrada apele subterane şi chiar deregla parţial echilibrul biologic. Se insistă asupra evitării poluării acestor ape arătîndu-se diversele căi de poluare involuntară (coloane sparte, cimentări nereuşite, fisuri naturale în scoarţa terestră). Ca urmare a aplicării metodelor de recuperare prin injecţie de abur sau combustie subterană au apărut şi probleme de poluare a aerului. În zonele de aplicare a acestor metode se impun controlul atent al calităţii aerului şi luarea măsurilor de a menţine această calitate în limitele-standard.

În capitolul al nouălea se face o analiză a stadiului actual al dezvoltării metodelor de recuperare şi al posibilităţilor de extindere a lor cu cheltuieli mai mici şi în timp mai scurt.

Un capitol special, al zecelea, este consacrat metodelor de recuperare a ţiţeiurilor vîscoase şi foarte vîscoase, cunoscut fiind că acestea reprezintă un potenţial deosebit la scară mondială, încă nepus în valoare, exploatarea acestor zăcăminte impunînd tehnologii de vîrf şi metode îmbunătăţite de recuperare.

Ultimul capitol este consacrat viitorului aplicării şi extinderii metodelor de recuperare secundară şi terţiară a ţiţeiului. Lucrarea interesează un cerc larg de specialişti din diferite domenii, ca: exploatarea zăcămintelor de ţiţei, economia industriei, chimie, protecţia muncii, ecologic etc.

C. GH. POPA

G. CHARLOT: Dosages absorptiométriques des éléments minéraux. **Metode de absorbţie pentru dozarea elementelor minerale.** Masson, Paris, New York, Barcelona, Milano, 1978, 448 pag.

Cartea cu titlul menţionat, recent apărută în editura Masson, reprezintă cea de-a treia ediţie a lucrării „Dozarea colorimetrică a elementelor minerale" al cărei autor este prof. G. Charlot, membru al Academiei de ştiinţe din Franţa, personalitate marcantă în domeniul chimiei analitice mondiale. Reeditarea acestei cărţi nu face decît să confirme faptul că ea reprezintă una dintre valoroasele lucrări de chimie analitică cunoscute. Această ediţie este mult îmbunătăţită, în sensul că autorul a avut în vedere cele mai recente descoperiri în acest domeniu, un număr mare de metode de analiză descrise în ediţiile precedente fiind înlocuite cu metode recente, mult mai eficace. Referitor la citatele bibliografice, multe dintre acestea sînt de dată recentă, fiind extrase din reviste de chimie analitică de largă circulaţie. Cartea este binevenită, îndeosebi pentru faptul că metodele de absorbţie cunosc în continuare o dezvoltare importantă. Perfecţionarea accentuată a aparaturii, precum şi utilizarea metodei diferenţiale au făcut ca acestea să atingă o precizie comparabilă, de exemplu, cu a metodelor volumetrice curente.

Metoda prezintă şi alte avantaje care merită să fie menţionate:

— are un foarte larg domeniu de utilizare (determinări de concentraţie, determinarea constantelor de echilibru, a formulelor empirice, studii cinetice, determinarea punctului de echivalenţă în unele reacţii de titrare);

— are un înalt grad de sensibilitate, dependent fiind de natura reactivului organic utilizat, precum şi de natura solventului (din acest motiv metoda este indicată îndeosebi pentru analiza urmelor);

— este o metodă de analiză rapidă, putînd fi utilizată cu succes la analiza în serie;

— se pretează foarte bine la automatizare;

— poate evita interferenţele inevitabile, prin alte tehnici de analiză, printr-o alegere judicioasă a condiţiilor de lucru: alegerea reactivului, fixarea *p*H-ului, formarea de complecşi, alegerea unei lungimi de undă corespunzătoare.

Profesorul G. Charlot descrie în această

ediție a cărții metodele de absorbție pentru analiza compușilor anorganici în domeniul spectral 220 nm (ultraviolet) — 1 μm (infraroșu).

Cartea are două părți principale distincte:

Partea I: „Generalități. Caracteristicile metodelor de absorbție" — 145 pag.

Partea a II-a:„Dozarea principalelor elemente" — 285 pag.

În prima parte a cărții autorul tratează principalele aspecte teoretice ale metodelor de absorbție. Clar și concis este abordată legea Lambert — Beer. Autorul definește principalele mărimi întîlnite în cadrul metodelor de absorbție: transmisie, absorbanță (densitate optică) sau extincție, coeficient de extincție specific și, respectiv, molar. Importanța legii Lambert — Beer, precum și valabilitatea acestei legi fac obiectul ultimei părți a primului capitol. În continuare sînt prezentate principiile metodelor (metode ce se efectuează prin comparație vizuală și metode fotoelectrice), principalele tipuri de aparate și principiul analizelor ce se efectuează prin metode de absorbție. În capitolul „Precizia dozărilor prin metode de absorbție" sînt definite mărimi, ca: precizie, sensibilitate, exactitate, precizia unui rezultat, erori. Alegerea condițiilor de lucru (dozarea urmelor, controlul preciziei aparatului, determinarea coeficientului molar de extincție, etalonarea, precauții în manipularea reactivilor și aparatului), eliminarea interferențelor fără o separare prealabilă, dozarea simultană a mai multor substanțe, sînt aspecte prezentate deosebit de concis în capitolul intitulat „Efectuarea unei dozări". Cîteva pagini sînt apoi afectate aspectelor generale ale metodelor fluorimetrice, turbidimetrice și nefelometrice. Măsurarea absorbției sistemului în funcție de volumul de titrant adăugat (cantitatea de reactiv adăugată) constituie baza titrărilor spectrofotometrice, pe care prof. G. Charlot le prezintă într-un capitol separat; numeroase exemple de aplicare a titrărilor spectrofotometrice, precum și caracteristicile curbelor de titrare completează un capitol important al cărții.

„Separări prin extracție" reprezintă unul din capitolele căruia i s-au afectat cel mai mare număr de pagini. Autorul abordează aici aspecte privind repartiția în soluții concentrate, solubilitatea reciprocă a solvenților, sinergismul, extracția diferiților agenți chelatizanți în funcție de *p*H, extracția diferiților complecși și extracția acestora ca o dependență de *p*H etc. Sînt prezentați apoi principalii reactivi utilizați pe scară largă în separările prin extracție: ditizonă, ditiocarbamați, oxină, derivați ai hidroxilaminei, dicetone, oxime, derivați ai fosforului, cationi și anioni organici utilizați în extracția asociațiilor ionice etc.

Capitolul „Separări prin schimbători de ioni" tratează pe scurt proprietățile generale ale rășinilor schimbătoare de ioni, tehnica separărilor, concentrarea urmelor etc. Dintre exemplele de aplicare se menționează separările în prezența EDTA și cele care au loc în mediu de clorură. Alte metode de separare se referă la distilări (cazul clorurilor și fluorurilor), separări prin adsorbție sau prin electroliză. Tehnica cromatografică în toate aspectele și variantele ei — utilizată pentru separări de substanțe cu structuri similare —constituie subiectul penultimului capitol al primei părți a cărții.

Ultimul capitol al cărții, „Reactivi organici", prezintă o serie de alți reactivi care nu au fost incluși în capitolul „Separări prin extracție": derivați trifenilmetanici, derivați de la antrachinonă, triazine, flavone, derivați avînd o structură =N—C—C—N= (1,10-fenantrolină, 2,2'-dipiridil, neocuproină, batofenantrolină etc.), derivați azoici și piridilazoici, tioderivați, dioxime etc.

Fiecare capitol conține o bogată bibliografie, foarte utilă pentru chimistul analist.

În a doua parte, autorul a selecționat o serie de metode de absorbție pentru dozarea principalelor elemente (în total 56 elemente, prezentate în carte în ordine alfabetică). Modul de tratare este deosebit de concis, prezentarea este clară, meritul autorului fiind acela că a ales din multitudinea de procedee doar pe acelea mai valoroase. În cazul fiecărui element abordat, se prezintă mai întîi principalele metode de separare a acestuia (precipitare, extracție, separare prin electroliză, schimb ionic etc.), în fiecare situație indicîndu-se și bibliografia corespunzătoare. Pentru fiecare element sînt prezentate 2—3 (sau chiar mai multe) procedee de analiză. În fiecare caz se indică sensibilitatea metodei la o anumită lungime de undă, ionii interferenți, reactivii utilizați și concentrațiile acestora, precum și modul de lucru în detaliu. O bibliografie bogată completează fiecare metodă de analiză aleasă de autor.

Cartea, deosebit de frumos redactată, completată cu un index de subiecte detaliat, este un îndreptar pentru orice chimist analist.

V. V. COȘOFREȚ

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
OFICIUL DE INFORMARE DOCUMENTARĂ PENTRU INDUSTRIA CHIMICĂ

REVISTA DE CHIMIE
Calea Plevnei 139, telefon 49.22.60, CP 2010, București, Sectorul VII

Editor și administrator: I.P.A.C. — București, str. Bosianu 27—29, sectorul V; telefon 15.25.80 sau 49.65.80 int. 148; cont virament 30.14.5.03.40. BN R.S.R., filiala sectorului 1; abonamente și comenzi de publicitate se primesc pe adresa editurii; de vînzare la librăriile din țară; prețul unui exemplar: 8 lei. Cititorii din străinătate se pot abona prin ILEXIM, Departamentul export—import presă, P.O. Box 136—137. Telex 11226, str. 13 Decembrie nr. 3, București, România. Taxele poștale achitate anticipat conform aprobării DGPTc 137/10567/1977

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică". Calea Șerban Vodă nr. 133—135, București

Index 44304

TEMATICA REVISTEI DE CHIMIE

Servind știința și tehnica, Revista de Chimie are drept scop să sprijine, prin materialele pe care le publică și prin problemele pe care le discută, realizarea în cele mai bune condiții a sarcinilor trasate industriei chimice prin hotărîrile de partid și de stat.

Tematica revistei este profilată să cuprindă problemele care interesează cercetarea, proiectarea, producția, controlul fabricației, calitatea producției, protecția muncii, informarea și perfecționarea cadrelor.

I. PROBLEME DE CERCETARE

Articole care se referă la cunoașterea și dezvoltarea bazei teoretice a proceselor și a operațiilor de bază, care privesc tehnologiile curente din industria noastră chimică, ca, de exemplu: teoria proceselor catalitice, bazele teoretice ale principalelor procese fundamentale de prelucrare a hidrocarburilor, a gazelor industriale și a materiilor prime indigene; teoria proceselor fotochimice și electrochimice care sînt aplicate în industria chimică; teoria operațiilor de prelucrare a mineralelor sau de îmbunătățire a calității produselor; mecanisme ale unor procese referitoare la sinteza organică de bază sau la sinteza fină; cercetări de analiză spectrală și cromatografice; operații unitare și procese de transfer; cinetica industrială.

Articole care se referă la cercetări și încercări de utilaje noi, cu obținerea de parametri superiori, sisteme de automatizare etc.

II. PROBLEME DE TEHNOLOGIE CHIMICĂ

Revista publică, îndeosebi, articole de cercetare și de sinteză din literatura actuală, care se referă la probleme, ca:

a. Valorificarea superioară a materiilor prime naturale și industriale.

b. Tehnologii noi sau perfecționate privind instalații chimice industriale.

c. Condiționarea apelor potabile, industriale și reziduale.

d. Poluarea atmosferei.

e. Probleme de coroziune.

III. PROBLEME DE INGINERIE CHIMICĂ

a. Probleme de proiectare tehnologică de aparatură chimică de mare productivitate, automatizare ingineria sistemelor.

b. Modelarea matematică în industria chimică.

c. Probleme tehnico-economice privind instalațiile chimice.

d. Probleme legate de exportul de patente ori licențe, precum și de instalații industriale.

IV. PROBLEME DE UTILAJ CHIMIC

a. Calculul și construcția utilajului chimic.

b. Fabricarea, montarea, repararea și întreținerea utilajului chimic.

V. PROBLEME REFFRITOARE LA ORGANIZAREA ȘTIINȚIFICĂ A PRODUCȚIEI

VI. CALITATEA PRODUSELOR ȘI LĂRGIREA SORTIMENTELOR

VII. PROBLEME DE PROTECȚIA MUNCII ȘI TEHNICA SECURITĂȚII

VIII. PROBLEME DE PERFECȚIONARE ȘI SPECIALIZARE A CADRELOR TEHNICE

Articolele, studiile, notele care se vor prezenta spre publicare Revistei de Chimie trebuie să conțină elemente de tehnică nouă, să privească aspectele economice din toate punctele de vedere, să constituie un factor de progres și de dezvoltare a științei și tehnicii chimice din Republica Socialistă România.

PREZENTAREA MANUSCRISULUI

Materialele se pot prezenta redacției spre publicare fie sub, formă de articole, fie sub formă de scurte comunicări. Acestea din urmă se publică cu prioritate pe răspunderea autorilor, fără o prealabilă revizie tehnică. Nu se primesc spre publicare memorii tehnice sau rapoarte tehnice.

De asemenea, în Revista de Chimie nu se pot publica lucrări apărute în alte reviste din țară sau străinătate. Prin apariția unei lucrări în Revista de Chimie, dreptul de autor trece asupra revistei. Ca atare, această lucrare nu mai poate fi trimisă spre publicare, integral sau parțial, unei alte reviste de specialitate, decît cu autorizația Comitetului de redacție al Revistei de Chimie.

Fiecare manuscris trimis spre publicare Revistei de Chimie trebuie să fie însoțit de aprobarea în scris, pentru publicare din partea institutului sau întreprinderii în cadrul căreia s-a efectuat lucrarea.

Manuscrisele se vor înainta redacției în două exemplare bătute la mașină la două rînduri (31 rînduri × 65 semne =2000 semne pe pagină), pe o singură față a hîrtiei, cu paginile numerotate în continuare. Se vor evita, corecturi de mînă. Volumul textului de articol să nu depășească 13 pagini fără figuri). Materialele pentru rubrica „Scurte comunicări" să nu depășească trei pagini scrise la mașină. Manuscrisele vor cuprinde:

1. *Titlul lucrării*, cît mai precis, din care să reiasă exact, concret și complet, conținutul lucrării.
2. *Prenumele și numele complet* al autorilor.
3. *Denumirea laboratorului sau a secției* din institutul sau întreprinderea în care s-a efectuat lucrarea.
4. *Textul lucrării.*

4.1. Redactarea lucrării să fie simplă, concisă și clară; se vor evita repetări și lungiri inutile cu material care nu este legat direct de subiect.

4.2. Structura articolului să fie astfel încît partea introductivă (de documentare) să fie distinctă de partea de contribuție originală. Unde este cazul, această din urmă parte să fie sunbdivizată în: partea experimentală, interpretarea rezultatelor și partea de discuție.

4.2.1. Partea introductivă va cuprinde, în mod clar și concis, expunerea generală a problemei studiului propus; se vor evita considerațiile generale sau repetarea unor fapte cunoscute. Ca dimensiune, partea introductivă să reprezinte cel mult a patra parte din volumul total al lucrării.

4.2.2. Partea experimentală va cuprinde expunerea lucrărilor efectuate, clar, simplu și concis, în vederea posibilității reproducerii după datele prezentate. Se recomandă ca rezultatele experimentărilor să fie sub formă fie de tabele, fie de diagrame, dar nu sub ambele forme.

4.2.3. Interpretarea sau discuția rezultatelor lucrării se va face printr-o expunere purtată la un înalt nivel științific, ținîndu-se seamă de lucrările literaturii de specialitate mondiale din acest domeniu.

4.2.4. Se recomandă ca la sfîrșitul articolului să se introducă concluzii asupra lucrării.

4.3. Nomenclatura să fie corespunzătoare, clară și univocă să se conformeze cît mai exact regulilor pentru nomenclatura în chimie. În text este preferabil să se folosească numele substanțelor în loc de formule chimice [de exemplu, peroxid de benzoil în loc de $(C_6H_5COO)_2$]; totuși formulele tuturor substanțelor mai puțin binecunoscute trebuie prezentate cel puțin o dată în articol. Să se evite utilizarea de denumiri codificate sau prin litere ale compușilor.

4.4. Diagramele, figurile și fotografiile vor fi denumite „figuri". Ele vor fi numerotate în continuare, cu cifre arabe, indicîndu-se la marginea manuscrisului, pentru fiecare figură, locul aproximativ unde trebuie să apară în text. Legendele figurilor se vor scrie pe o foaie separată. Referirile de figuri se vor face prin numere, nu prin cuvintele „mai sus" sau „mai jos". Numărul figurilor să fie cît mai redus posibil.

Figurile se vor desena pe foi separate cît mai clar și explicit, în mărime dublă decît urmează să apară tipărite. Fotografiile se vor preda sub formă de copii pozitive, și nu clișee. Pe verso se vor indica pe fiecare figură titlul articolului și numele autorului.

4.5. Tabelele vor fi numerotate în continuare cu cifre arabe. Fiecare tabel va avea un titlu. Dimensiunile tabelelor trebuie să corespundă formatului revistei. Unitățile folosite trebuie specificate explicit. Referirile la tabele se vor face după numere (ca la figuri).

4.6. Formulele care pot fi culese la tipărire vor fi bătute la mașină în text; cele care nu se pot culege tipografic și deci necesită clișee trebuie desenate pe foi separate, cît mai clar posibil, indicîndu-se în manuscris locul unde trebuie introdus clișeul respectic. Referirile din text la formule se pot face prin numere romane scrise între paranteze rotunde.

4.7. Prescurtările și unitățile de măsură se vor nota conform STAS-urilor în vigoare și indicațiilor date în anexă.

5. *Indicațiile bibliografice* vor fi numerotate în continuare în ordinea citării și notate în text prin cifre corespunzătoare, în paranteze pătrate.

5.1. Citarea articolelor de revistă trebuie să cuprindă: numele tuturor autorilor cu inițiala prenumelui (înaintea ultimului autor se va scrie: și), titlul periodicului prescurtat (după ultima ediție de la List of Periodicals Abstracted by Chemical Abstract), numărul volumului (tomului), în cifre arabe, subliniat, numărul de ordine al numărului periodicului, anul apariției și pagina la care începe, precedată de prescurtarea p.

În cazul cînd referința nu a fost citată în original, se va indica după ea și revista de referate care a fost consultată.

5.2. Citarea textelor din cărți sau tratate trebuie să cuprindă: numele tuturor autorilor cu inițiala prenumelui, titlul cărții, numărul ediției în cifre arabe, editura, numărului volumului (tomului) subliniat, localitatea unde a fost editată cartea, anul apariției, pagina (sau paginile) la care se face referirea, precedată de prescurtatea p.

5.3. Citarea brevetelor trebuie să cuprindă: autorul sau firma, țara și numărul patentului, data și revista de referate.

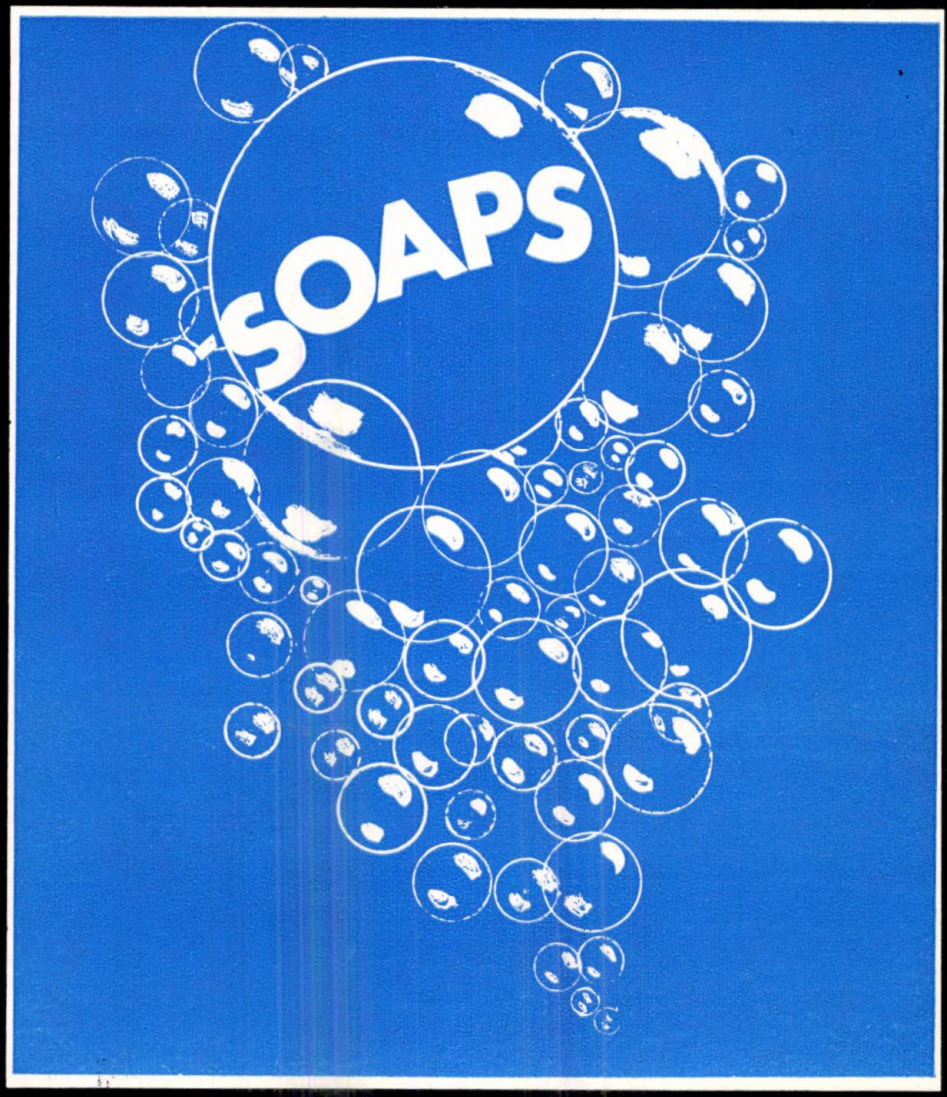
6. *Un rezumat*, de 10—15 rînduri dactilografiate, al conținutului, care va reflecta cît mai fidel, într-o formă concisă și clară, scopul și conținutul lucrării, va fi predat pe o foaie separată (numai pentru articole).

7.7. *Numele, adresa și numărul de telefon* al autorului articolului delegat să ducă discuțiile cu redacția și să semneze pentru „bun de tipar" vor fi indicate, de asemenea, pe o foaie separată.

Pentru modificări redacționale esențiale, pe manuscrise redacția va cere aprobarea autorilor. Aceștia vor primi, în orice caz, articolul lor, în formă culeasă pentru corecturi tipografice de „bun de tipar". Corecturile trebuie efectuate după STAS 1032—59 „Corecturi tipografice". Autorii au dreptul să modifice numai greșeli tipografice sau erori; nu se va ține seamă de modificări stilistice. Materialul corectat trebuie restitutt redacției Revistei de Chimie în decurs de cel mult două zile.

Materialele destinate publicării vor fi trimise pe adresa: **REVISTA DE CHIMIE, Calea Plevnei, 139, telefon 49.22.60 Sect. 7 București, C. P. 2010, Cod. 77 101.**

romanian cosmetic toilet



CHIMIMPORTEXPORT
BUCUREȘTI

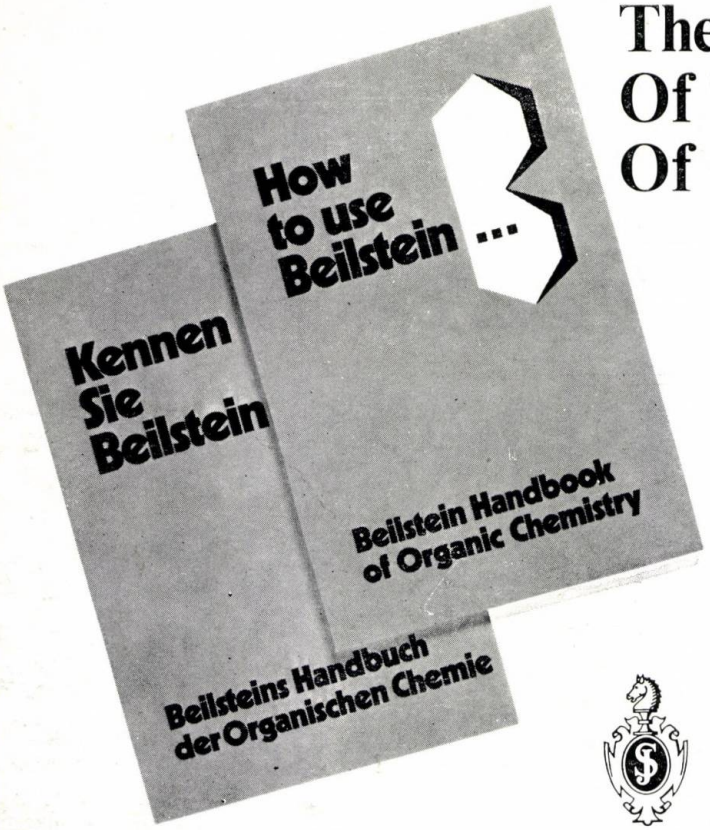
Exporter :
CHIMIMPORTEXPORT
10, Republicii Blvd.
Telephone : 16.06.36
Telex : 011184, 011185
P.O.B. : 525
Cables : CHIMIMPORTEXPORT
Bucharest — ROMANIA

The toilet soaps made from superior raw materials compete with the highest quality soaps of the countries specialized in.
Cosmetic toilet soaps tested by the high medical staff are compatible with epidermis.

Among these :

GIUVAER, SCOICA, FLORI DE MUNTE, LEBĂDA, PERLA LUX, VIS LUX.

Do You Know How To Make The Best Use Of This Standard Work Of Chemistry?



The new guideline 'How to use Beilstein' offers valuable help here. This concise and readable booklet provides all the the information necessary to locate a particular item in Beilstein in the shortest possible time.
The guideline is also published in German and Japanese.

Please send your request for a free copy to:

Springer-Verlag
4005 - Marketing, Heidelberger Platz 3,
D-1000 Berlin 33 (West)

PUBLICOM

EXPO '79

PUBLICOM

70122 — București — Republica Socialistă România
Bd. N. Bălcescu nr. 22
Telefon : 13.70.73
Adr. telegr. : PUBLICOM — București
Telex : CAMROM 11374
Căsuța poștală : 875

AGENȚIE DE PUBLICITATE PENTRU COMERȚ EXTERIOR

Agenția de publicitate pentru comerț exterior PUBLICOM invită specialiștii interesați să viziteze expoziția internațională

„LABORATORUL '79"

organizată la București în perioada 20 — 23. II. 1979

PREZENTA INVITAȚIE ESTE VALABILĂ
PENTRU UN NUMĂR NELIMITAT DE SPECIALIȘTI.

Pentru detalii privind firmele expozante, locul expoziției și orele de vizitare vă rugăm să vă adresați la PUBLICOM, București, B-dul N. Bălcescu 22, telefon 14.75.35 sau 14.47.07/interior 94 sau 98.

Expeditor:

Firma

Numele

Profesia

Strada

Localitatea

Țara

Kombinat

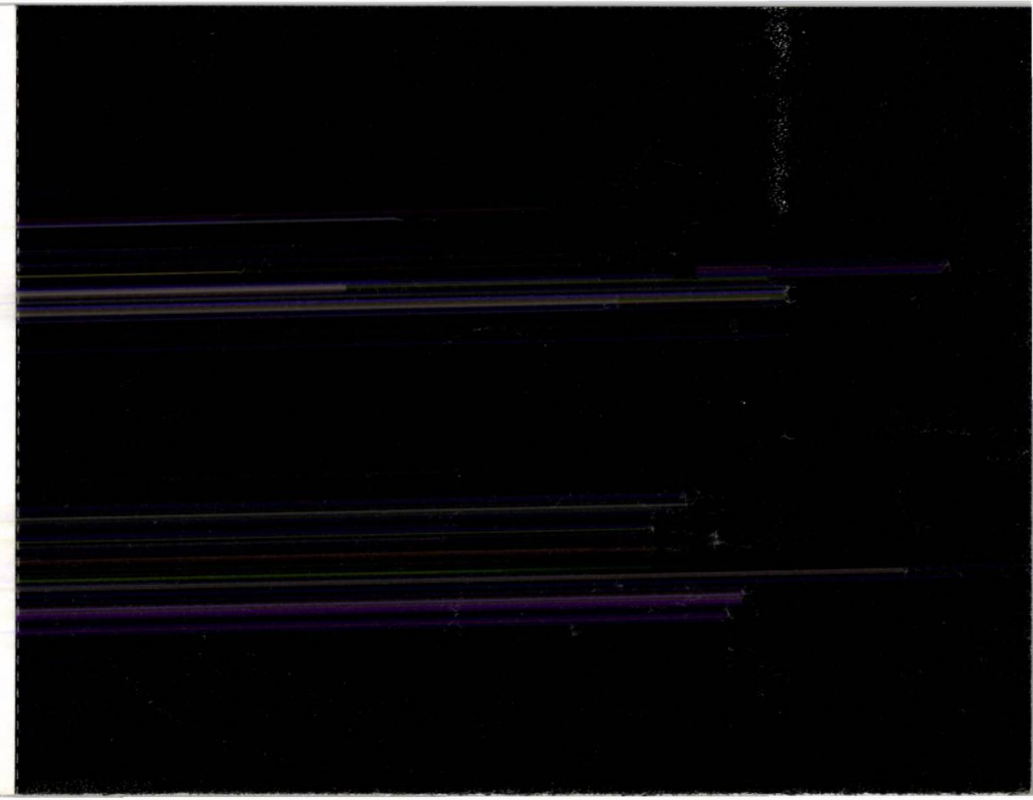
VEB Keramische Werke

Hermsdorf

– Werbung und Messen –

R. D. G.–7022 Leipzig

Menckestr. 32



Corpuri izolante şi izolatoare pentru aparate şi linii aeriene pentru cele mai înalte tensiuni.

Elemente electronice pentru tehnica radiodifuziunii, televiziunii, tehnica telecomunicaţiilor, tehnica măsurării, comenzilor şi reglării.

Aparate şi instalaţii din porţelan dur şi faianţă pentru industria chimică şi cu profil similar.

Produse oxido-ceramice de mare rezistenţă la uzură, temperaturi înalte, coroziune şi cu capacitate maximă de încărcare electrică pentru diverse ramuri industriale.

Piese izolante şi de construcţie pentru electrotehnică, aparate de comutare, protecţii contra scînteilor şi contra arcurilor electrice precum şi pentru aparate termice şi aparate de iluminat.

Piese şi elemente pentru tehnica de înaltă frecvenţă, suporturi pentru rezistenţe cu strat de cărbune, cu strat metalic şi bobinate.

Elemente de contact şi de transfer al curentului din metal sinterizat, piese încorporate pentru tehnica tuburilor electronice, metale supragrele ca material de ecranare pentru raze gamma.

Bujii „Isolator" pentru motoare cu ciclu Otto pentru toate dimensiunile de filet şi valorile termice, bujii pentru maşini de curse şi bujii speciale.

Bastoane electrice de încălzit cu utilizare în industrie, cooperaţii, industria meşteşugărească, pentru încălzirea culcuşurilor în fermele de animale, pentru încălzirea macazurilor pentru vehicule pe şine.

Livrări generale pentru construirea unor instalaţii complete de producţie pînă la fabrici predate la cheie pentru fabricarea de porţelan electric şi producerea de bujii.

Rog să mi se trimită în mod gratuit material informativ cu privire la agregatele şi instalaţiile din porţelan dur şi faianţă pentru industria chimică şi cu profil similar

KWH

- ○ Armături
- ○ Echipamente pentru procese mecanice de separare
- ○ Echipamente pentru procese de difuziune
- ○ Echipamente pentru procese mecanice de măruntire fină
- ○ Echipamente pentru procese de agitare şi amestecare
- ○ Pompe
- ○ Ventilatoare centrifuge
- ○ Recipiente de colectare şi depozitare
- ○ Chiuvete şi cuve
- ○ Tevi şi fitinguri

Armături

Supape cu membrană, armate	dn	25	...	100
Supape cu membrană, nearmate cu mecanism pneumatic de reglare	dn	25	...	100
Supape cu scaun drept, armate	dn	25	...	150
Robinete de trecere cu cep, armate	dn	25	...	100
Robinete de trecere cu cep, nearmate	dn	125	...	200
Robinete de trecere cu cep cu trei căi, nearmate	dn	25	...	100

Echipamente pentru procese mecanice de separare din porțelan dur și faianță antiacidă

Filtre nuce cu element filtrant sau cu capac filtrant	V =	40	...	150 l

Echipamente pentru procese de difuziune

Cazane de distilare, armate complet	V =	40	...	1 000 l
Coloane cu material de umplutură pentru utilizare la presiune normală, complet cu elementele încorporate	dn	400	...	1 000
Coloane cu material de umplutură pentru utilizare în vid, complet cu elementele încorporate	dn	400	...	1 000
Coloane cu talere, armate complet cu elementele încorporate	dn	400	și	800

Echipamente pentru procese mecanice de mărunțire fină

Mori-tambur, armate complet cu motor cu reductor	V =	40	....	630 l
Agregate cu tamburi de măcinat cu 2 sau 4 recipiente de măcinat, armate complet cu motor cu reductor	V =	1,6	...	16 l

Echipamente pentru procese de agitare și amestecare

Mașini de amestecat de diferite tipuri constructive, armate complet, cu motor cu reductor	V =	40	...	1 000 l

Recipiente de colectare și depozitare din porțelan dur și faianță antiacidă

Recipiente stative, cilindrice și în formă de sticlă	V =	40	...	1 000 l

Chiuvete și cuve din faianță antiacidă

Țevi și fitinguri din porțelan dur și faianță antiacidă

Țevi cu mufă; coturi cu mufe; racorduri de ramificație cu mufe; piese intermediare cu mufe

In afară de aceasta se livrează pompe și ventilatoare centrifuge, diverse piese individuale din porțelan dur precum și instalații complete pentru industria chimică și cu profil similar.

KOMBINAT
VEB
KERAMISCHE
WERKE
HERMSDORF

KWH

Glas Keramik

Glas Keramik
Volkseigener
Außenhandelsbetrieb der
Deutschen Demokratischen
Republik
DDR - 108 Berlin

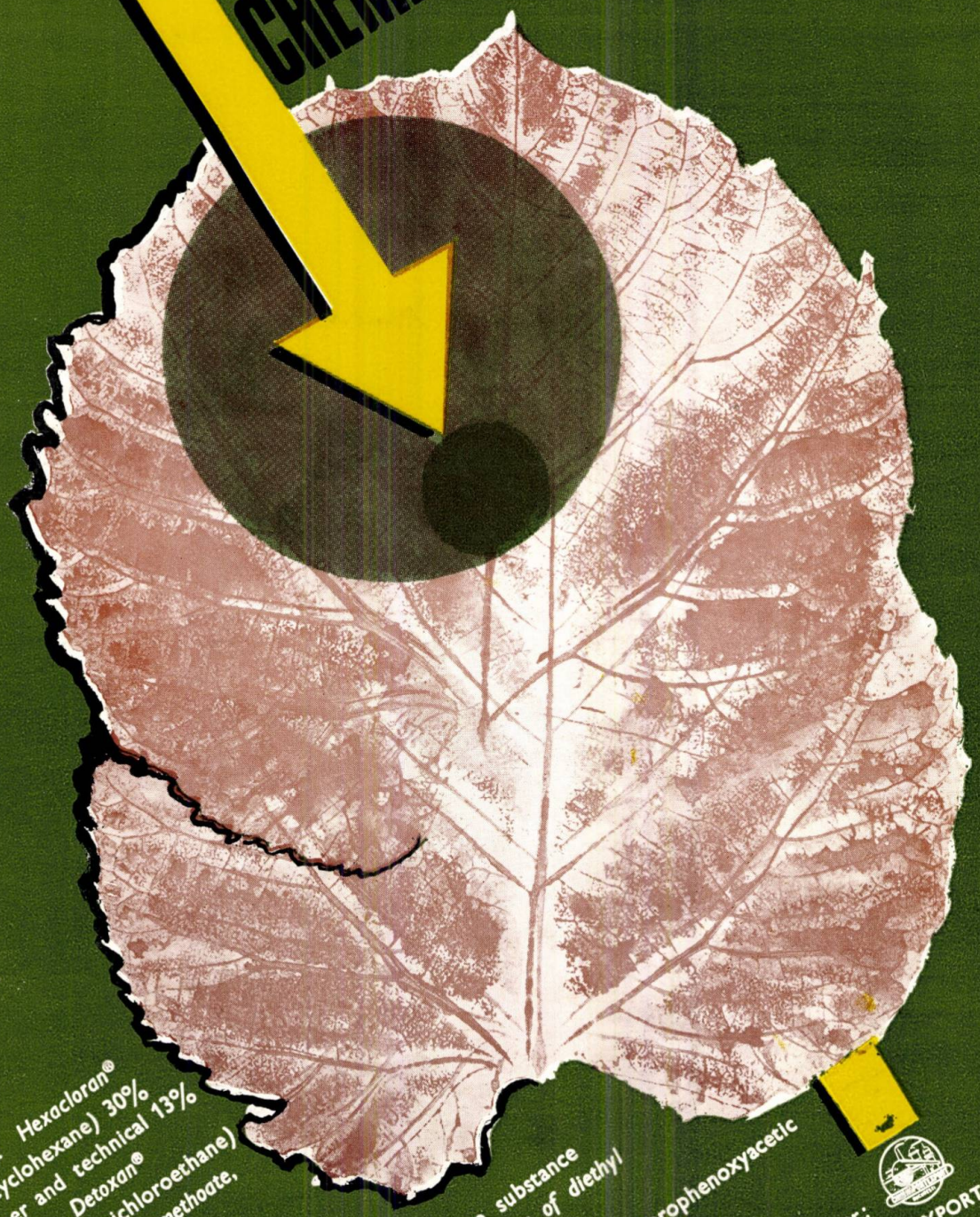
Ag. 41/31/78

Armături şi agregate

din porţelan dur şi faianţă pentru industria chimică şi cu profil similar.
Materialul se distinge, şi în stare neglazurată, prin faptul că este etanş faţă de lichide şi gaze. El posedă o înaltă rezistenţă faţă de coroziune şi faţă de toate leşiile şi acizii.

Pe baza gamei sale vaste de sortimente, combinatul poate livra instalaţii complete, dotări parţiale şi echipamente individuale pentru industria chimică şi cu profil similar.

ROMANIAN AGRICULTURAL CHEMICALS



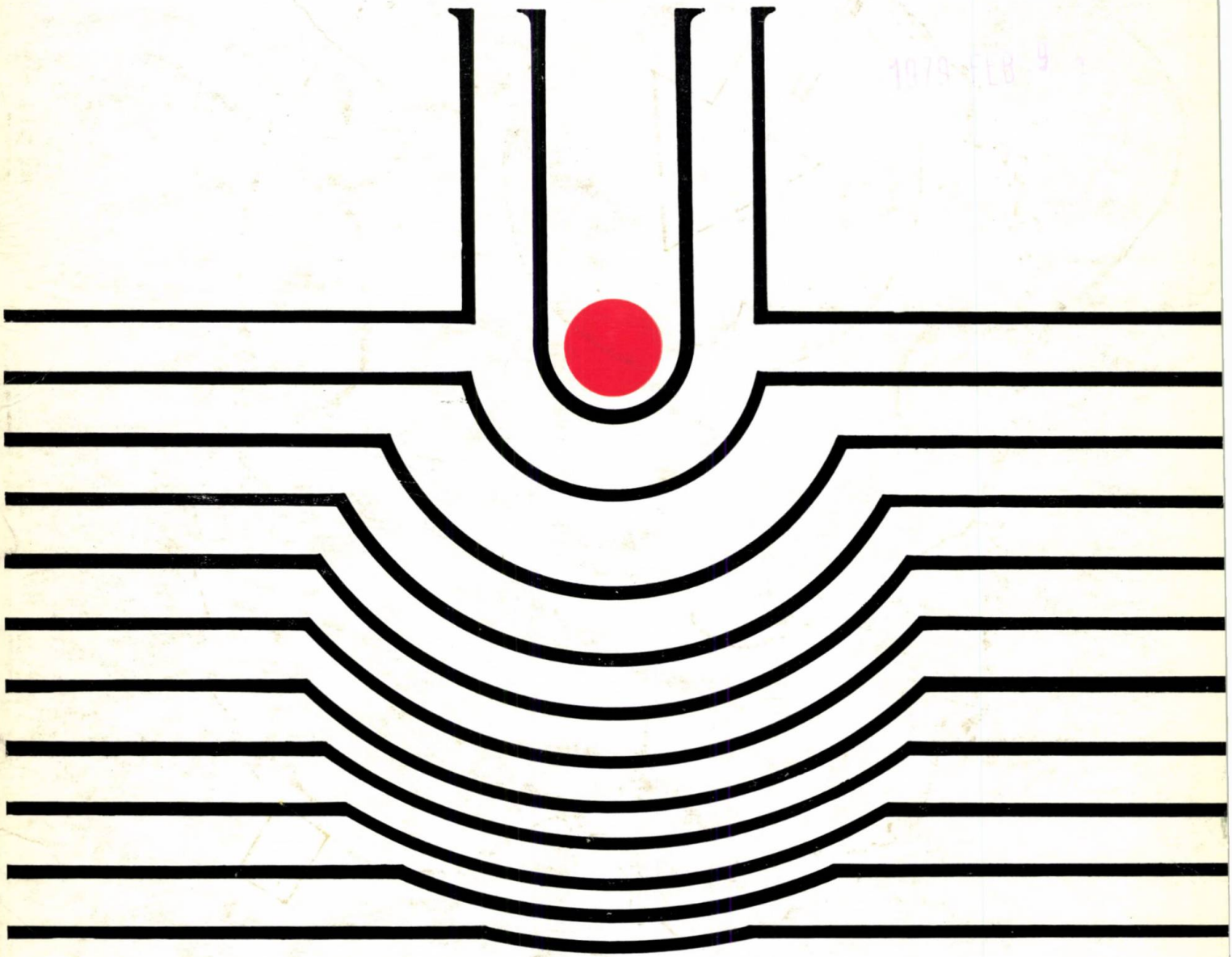
INSECTICIDES: *Hexacloran®* (hexachloro-cyclohexane) 30% gamma isomer and technical 13% gamma isomer; *Detoxan®* (dichloro-diphenyl-trichloroethane) technical, 70% ppi; *Dimethoate*, 40% [0,0-Dimethyl S-(N-methylcarbamoyl-methyl) phosphorodithioate]; *Lindane*, 99% gamma isomer (4,6-Dinitro-2-0-sec-butyl phenol) technical, min. 92% and conditioned, 25±1,5% active substance content; 0,0-*Dimethyl phosphorodithioate ester of diethyl mercaptosuccinate*

HERBICIDES: Dimethylamine salt of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid, min. 40% DMA salt

FUNGICIDES: Sulphur Powder, min. 92% S (ground, min. 99.4% S and wettable powder, min. 80% S)

Exporter:
CHIMIMPORTEXPORT
Foreign Trade Company
BUCHAREST — ROMANIA
10, Republicii Bvd.,
Telephone: 16.06.36
P.O.B.: 525
Telex: 011184, 011185
Cables: CHIMIMPORT-EXPORT — Bucharest — ROMANIA

THE ROMANIAN CHEMICAL INDUSTRY



Ranks tenth in the output of chemicals
Has the highest industrial development rate (17%)
Exports chemicals to over 100 countries
Manufactures some 6,000 products

The Romanian chemical industry is appreciated world wide. Its foreign trade companies are:

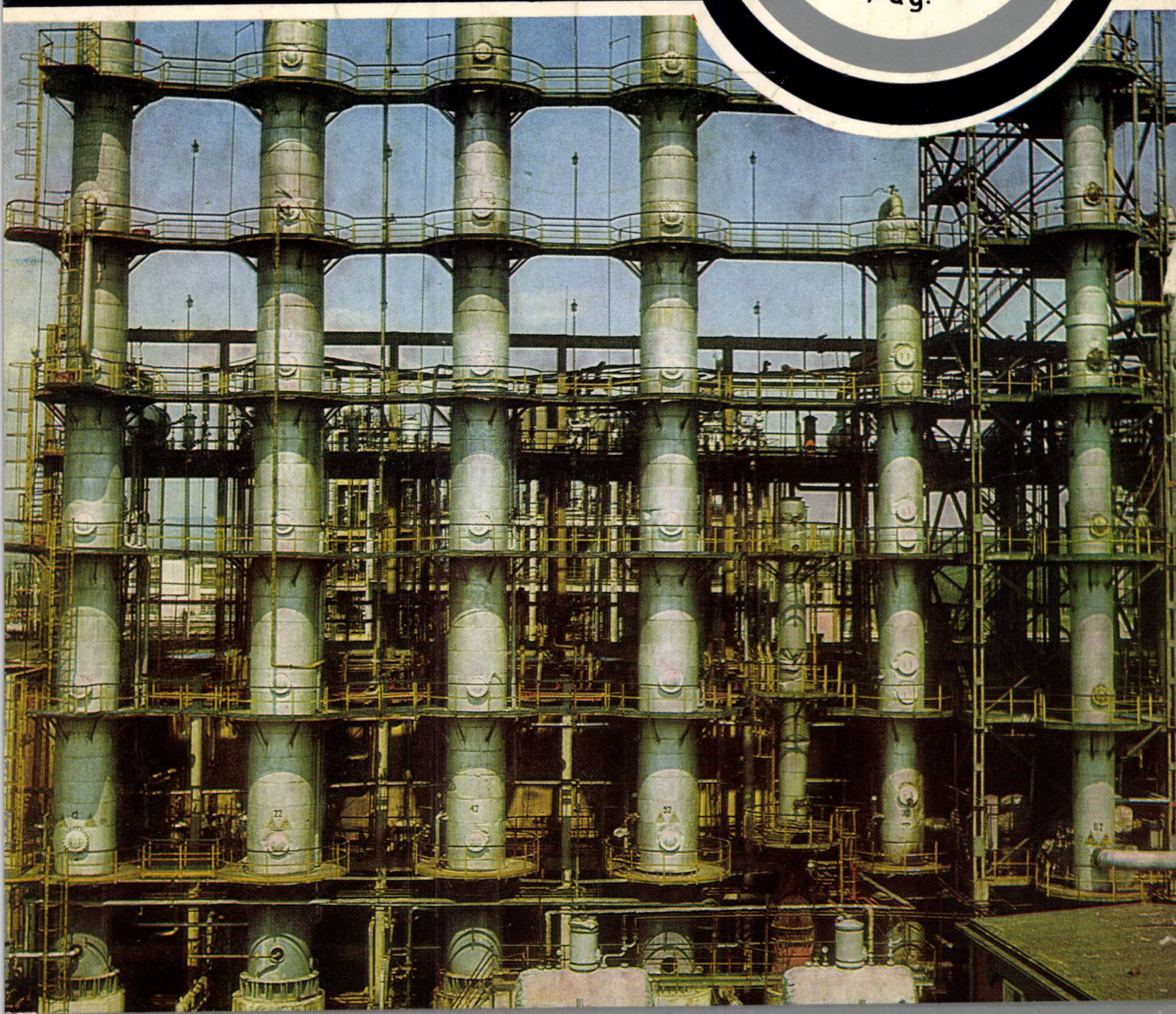
CHIMIMPORTEXPORT, PETROLEXPORT, DANUBIANA

E 1446

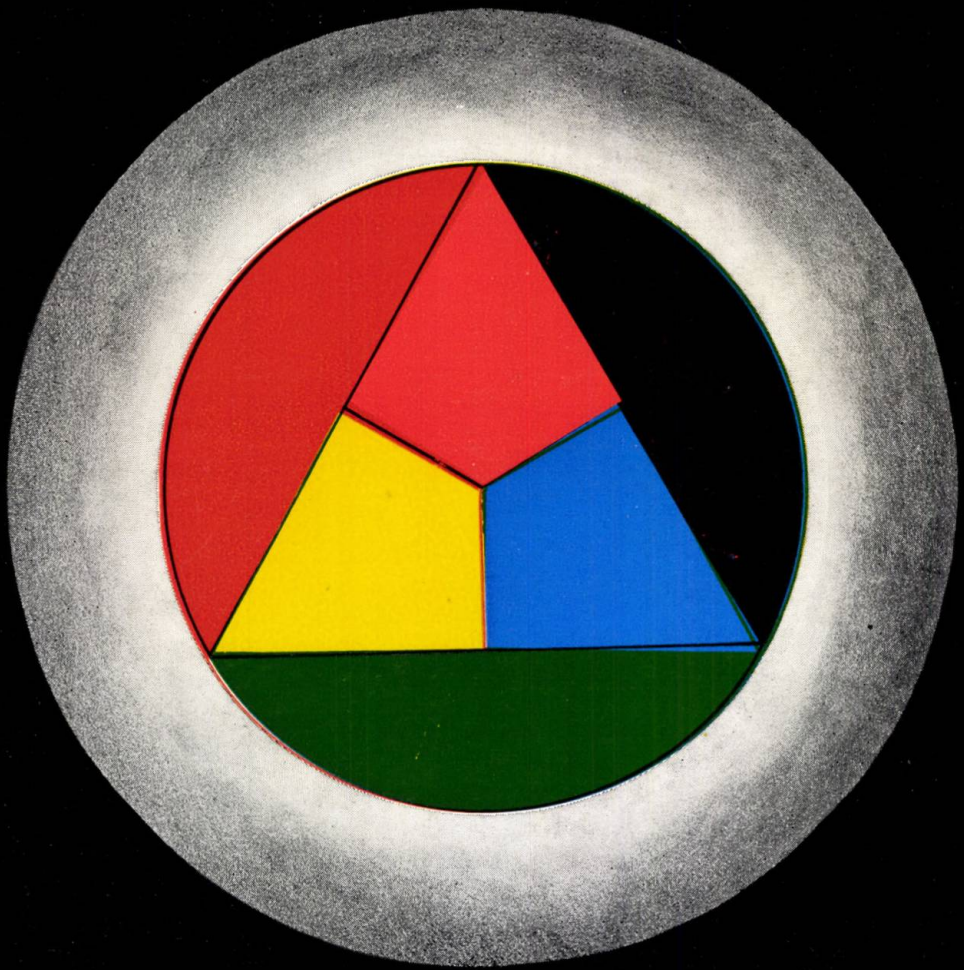
revista de chimie

* chimie
* inginerie chimică
* utilaj chimic

* decembrie 1978 *
12
vol. 29 · pag. 1113–1216



★ INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE ★ BUCUREȘTI – ROMÂNIA ★



ROMANIAN PAINTS AND VARNISHES

The Romanian paints and varnishes industry produces by its up-to-date units POLICOLOR-Bucharest, AZUR-Timişoara and SINTEZA-Oradea

- about 2200 grades of paints and varnishes on oil and synthetic resins basis, with wide utility in industry and as consumer goods
- about 750 grades of printing inks

A great deal of these products are exported to 20 countries throughout the world by

CHIMIMPORTEXPORT
BUCUREŞTI

CHIMIMPORTEXPORT
10, Republicii Bvd.
Telephone: 16 06 36
Telex: 011184, 011185
P.O.B.: 525
Cables: CHIMIMPORTEXPORT
Bucharest — ROMANIA

1979 FEB 1 5

revista de chimie

• chimie
• inginerie chimică
• utilaj chimic

ORGAN AL INSTITUTULUI CENTRAL DE CHIMIE
MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

decembrie 1978 * 12 * vol. 29 · pag. 1113–1216

V. VÎNTU, GH. IVĂNUȘ și GR. POP
Cinetica reacțiilor de piroliză a *n*-butanului, *n*-heptanului, *i*-octanului, metilciclohexanului, *n*-dodecanului și decalinei, în stare pură și în amestec. I. Caracterizarea comportării cinetice a unor hidrocarburi pure 1123

C. A. COCIAȘU și E. HALUNGA
Tendințe în fabricarea pesticidelor. I 1129

I. GHEJAN și C. DUMITRU
Unele aspecte privind utilizarea toluenului ca desorbent pentru separarea *p*-xilenului prin adsorbție 1136

S. D. RAȘEEV și SAYED EL KHARASHI
Studiul hidrocracării benzinei (fracțiunea 90–160 °C). IV. Mecanism 1140

C. BUDEANU, G. RUSU, Z. COJOCARU și M. RUSAN
Sinteza și acțiunea antifungică, antilevurică și antimicrobiană a unor noi 3-(benzimidazolil-2-mercaptometil)-5-mercapto-1, 2, 4-triazoli-4-substituiți 1148

GH. DĂNILĂ
Metode de preparare a 2-tiontiazolid-4-onelor 1152

FL. IORDACHE, F. PETRU și T. CONSTANTINESCU
Derivați de biciclo [2.2.2] octenă. III. Cinetica izomerizării în cataliză bazică a stereoizomerilor cu structură de 5,6,7,8-tetracarbometoxi-biciclo [2.2.2.] oct-2-enă 1154

D. CARTIANU
Calculul difuzivităților, al viscozității de forfecare și de volum și al conductivității electrice a sărurilor topite 1158

I. ILIUȚĂ, M. PREDA și N. BUTUCESCU
Studiul prin microscopie electronică a montmorillonitului natural și organofilizat 1161

C. N. ȚURCANU, I. SÎRBU, N. PERESCU, I. VOIN și C. POPOVICI
Recuperarea Cr (VI) prin extracție cu solvenți 1164

I. NIEDERKORN și P. HOSTIUC
Influența temperaturii și granulației asupra randamentelor de solubilizare a elementelor din minereuri sărace și complexe de metale rare 1167

D. GEANĂ
Calculul echilibrelor chimice multicomponente în sisteme eterogene cu faze condensate pure 1171

E. HOPÎRTEAN și M. MIKLOS
Electrozi-membrane ion-selectivi pentru analiza organică. Electrodul-membrană lichid acetilcolină-selectivă 1178

M. POPESCU și D. N. TODOR
Determinarea mercurului din minereuri și roci cu reactivi diazoamino 1182

N. CALU, L. BOSNEA și I. BERDAN
Determinarea manganului total din oxizii de mangan 1186

SCURTE COMUNICĂRI

E. JERCAN și I. MATEI
Determinarea spectrofotometrică a Pb (II) cu fenilfluoronă 1188

● **Noutăți pe meridiane** 1192 ● **Documentare** 1193 ● **Cronică** 1190
● **Recenzii** 1128, 1147, 1151, 1181, 1207
Index alfabetic pe autori pe anul 1978, ● **Index alfabetic pe materii și noțiuni pe anul 1978**
● **Brevete** 1139, 1170, 1189

COPERTA: Combinatul petrochimic Borzești – Vedere parțială

CONTENTS

V. VÎNTU, GH. IVĂNUȘ, GR. POP

Kinetics of the Pyrolysis Reactions of n-butane, n-heptane, i-octane, metil-cyclohexane, n-dodecane and dekalin in Pure State and in Mixtures. I 1123

C. A. COCIAȘU, E. HALUNGA

Trends in the Manufacturing of Pesticides. I 1129

I. GHEJAN, C. DUMITRU

Aspects Concerning the Utilisation of Toluene as Desorbent for the Separation of p-xilene by Adsorbtion 1136

S. D. RAȘEEV, SAYED EL KHARASHI

Considerations on Naphta Hydrocracking (90°—160°C fraction). IV. Mechanism 1140

C. BUDEANU, G. RUSU, Z. COJOCARU, M. RUSAN

Synthesis and Antifungic, Antilevuric and Antimicrobian Action of Some New 3-(benzymidazolyl-2-mercaptomethyl)-5-mercapto-1, 2, 4-triazolyl-4-substituted 1148

GH. DĂNILĂ

Methods of Preparation of 2-tiontiazolid-4-ones. 1152

FL. IORDACHE, F. PETRU, T. CONSTANTINESCU

Bicyclo [2.2.2.] octene Derivates. III. Kinetics of Isomerisation in Alkali Catalyse of the Stereoisomers with 5, 6, 7, 8-tetracarbomethoxy-bicyclo [2.2.2.] oct-2-ene 1154

D. CARTIANU

Computation of Diffusivity, of Shearing and Volume Viscosity and of Electroconductivibility in Molten Salts. 1158

I. ILIUȚĂ, M. PREDA, N. BUTUCESCU

Study by Electronic Microscopy of the Natural Organophilised Montmorillonite 1161

C. N. ȚURCANU, I. SÎRBU, N. PERESCU, I. VOIN, C. POPOVICI

Recovery of Cr (VI) by Solvent Extraction 1164

I. NIEDERKORN, P. HOSTIUC

The Influence of Temperature and Granulosity on the Solubilization Yield of the Elements from Pure and Complex Rare Metals Ores. 1167

D. GEANĂ

Computation of the Multicomponent Chemical Equilibria in Heterogenous Systems with Pure Condensation Phases 1171

E. HOPÎRTEAN, M. MIKLOS

Ion- Selective Membrane Electrodes for Organic Analyse. Liquid Membrane. Electrode Selective to Acetylcoline 1178

M. POPESCU, D. N. TODOR

Determination of Hg from Ores and Rocks with Diazoamino Reactants 1182

N. CALU, L. BOSNEA, I. BERDAN

Determination of total Manganese from the Manganese Oxides 1186

BRIEF REPORTS

E. JERCAN, I. MATEI

Spectrophotometric Determination of Pb (II) with Phenylfluorone 1188

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:

Revista de Chimie, Calea Plevnei, nr. 139, București, C.P. 2010 România

COVER: The Petrochemical Combine—Borzești. Partial View

СОДЕРЖАНИЕ

В. ВЫНТУ, Г. ИВЭНУШ, ГР. ПОП

Кинетика реаккций пиролиза н-бутана, г-гептана, и-октана, метилциклогексана, н-додекана и декалина в чистом состоянии и смеси. I 1123

К. А. КОЧИЯШУ, Е. ХАЛУНГА

Новые тенденции в фабрикации пестицидов. I 1129

И. ГЕЖАН, К. ДУМИТРУ

Некоторые проблемы использования толуола в качестве десорбента для отделения п-ксилола посредством адсорбции 1136

С. Д. РАШЕЕВ, САЙЕД ЕЛ. КАРАШИ

Изучение гидрокрекинга бензина (фракция 90—100° С). IV Кинетика и механизм 1140

К. БУДЯНУ, Г. РУСУ, З. КОЖОКАРУ, М. РУСАН

Синтез и антифунгическое, антилевурическое и антимикробическое действие некоторых 4-замененых 3(бензилмидазол-2-меркаптометил)-5-меркапто-1, 2, 4-триазолов 1148

Г. ДЭНИЛЭ

Методы получения 2-тион-тиазолид-4-онов 1152

Ф. ИОРДАКЕ, Ф. ПЕТРУ, Т. КОНСТАНТИНЕСКУ

Дериваты бицикло [2.2.2]. октена. III. Кинетика каталитической изомеризации стереоизомеров со строением 5, 6, 7, 8-тетракарбометокси-бицикло [2.2.2.] окт-2-ена 1154

Д. КАРТИАНУ

Вычисление диффузивности сдвиговой и объёмной вяэкостей и электропроводимости плавленых солей 1158

И. ИЛИУЦЭ, М. ПРЕДА, Н. БУТУЧЕСКУ

Электрономикроскопное изучение природного и аргоноцилизированного монтморилонита 1161

К. Н. ЦУРКАНУ, И. СЫРБУ, Н. ПЕРЕСКУ, И. ВОИН, К. ПОПОВИЧ,

Рекуперация Cr(VI) посредством экстракции со солвентами 1164

И. НИДЕРКОРН, П. ХОСТЮК

Влияние температуры и грануляции на выходы солюбилизации элементов из комплексных руд и из руд низкого содержания редкоземельных металлов 1167

Д. ДЖЯНЭ

Вычисление многокомпонентных химических равновесий в гетерогенных системах с чистыми конденсированными фазами 1171

Е. ХОПЫРТЯН, М. МИКЛОШ

Электроды -ион селективные мембраны для органического анализа. Электрод-жидкая мембрана селективной ацетилколин 1178

М. ПОПЕСКУ, Д. ТОДОР

Определение ртути из руд и горных пород реактивами диазо амином 1182

Н. КАЛУ, Л. ВОСНЯ, И. БЕРДАН

Определение общего марганца из естественных окисей марганца 1186

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Е. ЖЕРКАН, И. МАТЕЙ

Спектрофотометрическое определение Pb (II) фенилфлуороном 1188

Желающие вступить в переписку с авторами могут обратиться по следующему адресу:

Revista de Chimie, Calea Plevnei, nr. 139, București, C.P. 2010 România,

ОБЛОЖКА: Нефтехимический комбинат в Борзешть. Часичный Вид

INHALT

V. VÎNTU, GH. IVĂNUŞ, GR. POP

Kinetik der Pyrolysereaktionen des n-Butans, n-Heptans, i-Oktans, Methylzyklohexans, n-Dodekans und Dekalins im reinen Zustand und im Gemisch. I 1123

C. A. COCIAŞU, E. HALUNGA

Trend in der Pestizideherstellung. I 1129

I. GHEJAN, C. DUMITRU

Einige Aspekte bezüglich der Anwendung des Toluols als Desorptionsmittel für die Trennung des p-Xylens durch Absorbtion 1136

S. D. RAŞEEV, SAYED EL KHARASHI

Untersuchung der Hydrokrakung des Benzins (Fraktion 90–160°C). IV. Vorgang 1140

C. BUDEANU, G. RUSU, Z. COJOCARU, M. RUSAN

Synthese und antifungizide, antilevurische und antimikrobielle Wirkung einiger neuen 3-(Benzimidazolil-2-Merkaptomethyl)-5-Merkapto-1, 2, 4-Triazol-4-Substituenten 1148

GH. DĂNILĂ

Bereitungsverfahren der 2-Thion-Thiazolid-4-One 1152

FL. IORDACHE, F. PETRU, T. CONSTANTINESCU

Derivate des Bizyklo [2.2.2.] Oktens. III. Kinetik der Izomerization in der basischen Katalyse der Stereoisomere mit einer 5, 6, 7, 8-Tetrakarbometoxy-Bizyklo-[2.2.2.] Okto-2-Ena-Struktur 1154

D. CARTIANU

Berechnung des Diffusionsvermögens, der Viskosität der Scherfestigkeit und des Volumens sowie der elektrischen Leitfähigkeit der Salzschmelzen 1158

I. ILIUŢĂ, M. PREDA, N. BUTUCESCU

Untersuchung des natürlichen und organophylisierten Montmorillonits durch Elektronenmikroskopie 1161

C. N. ŢURCANU, I. SÎRBU, N. PERESCU, I. VOIN C. POPOVICI,

Rückgewinnung des Cr(VI) durch Lösungsmittelextraktion 1164

I. NIERDERKORN, P. HOSTIUC

Einfluss der Temperatur und der Körnung auf die Auslösungsausbeute der Elemente aus dürren und komplexen Erzen seltener Metalle 1167

D. GEANĂ

Berechnung des chemischen Mehrstoffgleichgewichts in heterogenen Systemen mit reinen Kondensationsphasen 1171

E. HOPÎRTEAN, M. MIKLOS

Ionselketive Membranelektroden für die organische Analyse. Azetylcholinselektive flüssige Membranelektrode 1178

M. POPESCU, D. TODOR

Nachweis des Quecksilbers in Erzen und Gestein mit Diazoaminreagens 1182

N. CALU, L. BOSNEA, I. BERDAN

Bestimmung des Gesamtgehalts an Mangan in Manganoxyde 1186

KURZREFERATE

E. JERCAN, I. MATEI

Spektrophotometrische Bestimmung des Pb(II) mit Phenylflouron 1188

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte, an Revista de Chimie, Calea Plevnei, nr. 139, Bucureşti, C.P. 2010, România

TITELSEITE: Das petrochemische Kombinat–Borzeşti. Teilansicht

SOMMAIRE

V. VÎNTU, GH. IVĂNUŞ, GR. POP

La cinétique des réactions de pyrolyse du n-butane, du n-heptane du i-octane, du méthyle-cyclohexane, du n-dodécane, et de la décaline en état pur ou en mélange. I 1123

C. A. COCIAŞU, E. HALUNGA

Tendences dans la fabrication des pesticides. I 1129

I. GHEJAN, C. DUMITRU

Quelques aspects concernant l'utilisation du toluène comme désorbant pour la séparation du p-xylène par adsorption 1136

S. D. RAŞEEV, SAYED EL KHARASHI

L'étude du hydrocraquage de la benzine (la Fraction 90–160°C). IV. Mécanisme. 1140

C. BUDEANU, G. RUSU, Z. COJOCARU, M. RUSAN

Synthèse et action anti-fungicide, antilevurique et antimicrobienne de quelques nouveaux 3 (benzimidazolile-2-mercaptométhyle)-5 mercapto-1, 2, 4-triazoles-4-substitués 1148

GH. DĂNILĂ

Méthodes de préparation des 2-tionthiazolides-4-ones 1152

F. IORDACHE, F. PETRU, T. CONSTANTINESCU

Dérivés de bicyclo [2.2.2.] octène. III. La cinétique de l'isomérisation en catalyse basique des stéréoisomères avec une structure de 5, 6, 7, 8,-tétracarbométhoxy-bicyclo [2.2.2.] oct.-2-ène. 1154

D. CARTIANU

Le calcul des diffusivités de la viscosité de cisaillement et de volume et de la conductivité éléctrique des sels fondus 1158

I. ILIUŢĂ, M. PREDA, N. BUTUCESCU

L'étude par microscopie électronique de la montmorillonite, naturelle et organophilisée 1161

C. N. ŢURCANU, I. SÎRBU, N. PERESCU, I. VOIN C. POPOVICI,

La récupération Cr (VI) par l'extraction avec des solvants. 1164

I. NIEDERKORN, P. HOSTIUC

L'influecce de la température et de la grannulation sur les rendements de la solubilisation des éléments des mineraux pauvres et complexes des métaux rares. 1167

D. GEANĂ

Le calcul des équilibres chimiques multicomposants dans des systèmes hétérogènes à phases condensées pures. 1171

E. HOPÎRTEAN, M. MIKLOS

Des électrodes-membranes ion-sélecties pour l'analyse organique. L'électrode membrane liquide acetylcoline – sélective. 1178

M. POPESCU, D. TODOR

La détermination du mercure des minéraux et des roches avec des réactifs diazoamino 1182

N. CALU, L. BOSNEA, I. BERDAN

La détermination du manganèse total des oxydes de manganèse 1186

COMMUNICATIONS EN BREF

E. JERCAN, I. MATEI

La détermination spectrophotométrique du Pb (II) avec de la phényfluorone. 1188

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, Calea Plevnei, nr. 139, Bucureşti, C.P 2010, România

LA COUVERTURE: Le Combinat Pétrochimique de Borzeşti. Vue partielle

cronica

Sesiunea de comunicări științifice „Tineret, cercetare chimică, eficiență economică"

În zilele de 14 și 15 decembrie 1978, la Institutul central de chimie — ICECHIM din București s-au desfășurat lucrările sesiunii de comunicări tehnico-științifice a tineretului „Tineret, cercetare chimică, eficiență economică" organizată de Comitetul U.T.C. ICECHIM, în colaborare cu Comitetul Municipal UTC, București. Această manifestare științifică s-a integrat în ampla mișcare de masă intitulată „Știință — tehnică — producție", inițiată în rîndul tineretului ca urmare a indicațiilor date de Congresul al X-lea al U.T.C., în vederea intensificării contribuției tinerei generații la realizarea obiectivelor cincinalului revoluției tehnico-științifice.

Au participat cercetători, proiectanți, cadre didactice și studenți care activează în sectoarele chimiei din întreaga țară. În programul sesiunii au fost înscrise 126 de lucrări, realizate de colective în cadrul cărora tinerii au avut un aport substanțial.

Așa cum arăta în cuvîntul său la ședința de deschidere a lucrărilor tovarășul Aurel Groapă, director tehnic la Institutul central de chimie, „sesiunea de comunicări științifice și-a propus să faciliteze realizarea unui schimb de experiență între tinerii participanți la activitatea de cercetare chimică și să evidențieze aportul acestora la realizarea obiectivelor de cercetare chimică stabilite de Congresul al XI-lea al P.C.R.".

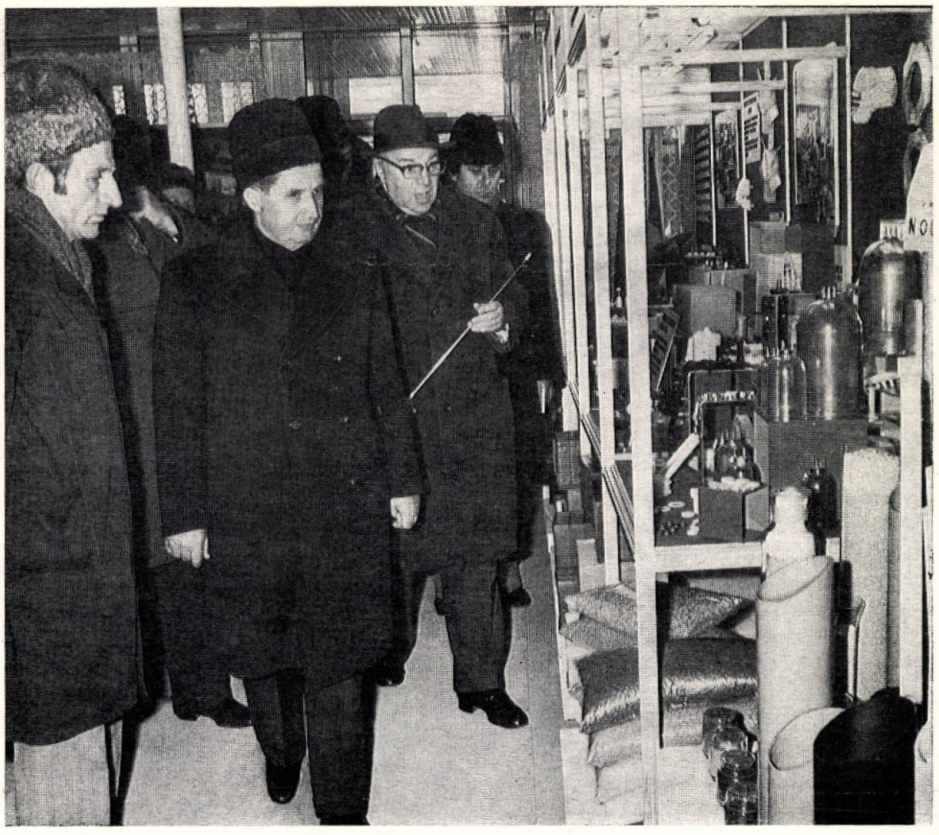
Lucrările s-au desfășurat în cadrul secțiunilor: Chimia și tehnologia compușilor macromoleculari, Chimia și tehnologia substanțelor organice, Chimia și tehnologia substanțelor anorganice și Chimie fizică și chimie analitică.

Temele abordate de participanți au fost foarte diverse, prezentîndu-se lucrări cu caracter fundamental, lucrări care îmbină cercetarea fundamentală cu practica producției chimice, lucrări care tratează probleme concrete ale producției.

De un real interes s-au bucurat grupurile de lucrări: „Influența gelului asupra proprietăților cauciucului 1,4-*cis* polizoprenic" de E. Ceaușescu, S. Bittman, A. Cornilescu, E. Nicolescu, M. Popescu, E. G. Badea, E. Buzdugan, V. Gruber — Institutul de cercetări chimice București, „Studiul pe bază de program factorial al polimerizării 1,3-pentadienei cu catalizator complet solubil de cobalt" de E. Ceaușescu, S. Bittman, M. Corciovei, T. Sârbu, F. Taran, S. Barac — Institutul de cercetări chimice București prezentate în cadrul secțiunii Chimia și tehnologia compușilor macro-moleculari, „-3 H-Fenotiazon (3)-5,5-dioxizi de T. Pantea, M. Simion, F. Orehov — Institutul de chimie Cluj-Napoca susținută în cadrul secțiunii chimia și tehnologia substanțelor organice, „Procedeul de solubilizare a cadmiului din prafurile volatile de la I.S.P. cu piroluzită și clorură de sodiu" și „Obținerea buretelui de cadmiu prin procedeul electrochimic", de T. Velea și M. Vlădulescu — Institutul de inginerie tehnologică și proiectare pentru chimia anorganică și metale neferoase-București prezentate în cadrul secțiunii chimia și tehnologia substanțelor anorganice, „Studiul chemosorbției oxigenului pe argint prin desorbție prin impact electronic", de A. Diaconescu, M. I. Vass și „Proprietăți atomice și electronice la chemosorbția argintului pe suprafața monocristalelor de wolfram" de Cr. Conțescu, M. I. Wass — Centrul de chimie fizică — ICECHIM, din cadrul secțiunii Chimie fizică și chimie analitică.

Pentru stimularea activității creatoare a tinerilor, în ședința festivă de închidere a Sesiunii, celor mai bune lucrări li s-au atribuit premii din partea Comitetului Municipal U.T.C., exprimîndu-se speranța că lucrările prezentate își vor găsi cît mai curînd aplicabilitatea în practică, pentru realizarea importantului obiectiv al economiei naționale — reducerea ciclului cercetare — proiectare — producție.

O. FRANGU



Tovarășul Nicolae Ceaușescu a făcut o vizită de lucru la Întreprinderea de prelucrare a maselor plastice — București

Tovarășul Nicolae Ceaușescu, secretar general al Partidului Comunist Român, președintele Republicii Socialiste România, a făcut în ziua de 26 decembrie 1978, o vizită de lucru în unități ale industriei Capitalei.

Secretarul general al partidului a fost însoțit de tovarășii Ion Dincă, Gheorghe Oprea și Ilie Verdeț.

Această vizită se înscrie ca un nou și semnificativ moment al dialogului permanent, nemijlocit, pe care tovarășul Nicolae Ceaușescu îl are cu făuritorii de bunuri materiale și spirituale în probleme esențiale ale activității economico-sociale, ale creșterii bunăstării celor ce muncesc. Desfășurată în săptămîna ce încheie un intens și rodnic an de muncă în toate domeniile construcției socialiste, noua întîlnire de lucru a prilejuit analizarea la fața locului a modului în care se materializează indicațiile privind realizarea în țară a unor produse de vîrf ale tehnicii, precum și a rezultatelor obținute în 1978 de întreprinderile vizitate — unități reprezentative ale industriei construcțiilor de mașini și industriei chimice, cît și pe ansamblul acestor ramuri de o importanță deosebită pentru dezvoltarea economiei noastre. A fost examinat îndeaproape felul în care aceste colective muncitorești au acționat pentru înfăptuirea obiectivelor prioritare puse în fața lor, a întregii economii naționale — gospodărirea judicioasă a mijloacelor de care dispun, folosirea rațională, cît mai eficientă, a materiilor prime și materialelor, diminuarea consumurilor de combustibil și energie, stimularea gîndirii științifice și tehnice, sporirea și modernizarea producției, trecerea la o calitate nouă, superioară, realizarea integrală a prevederilor de plan. În același timp, au fost relevate sarcinile deosebite ce revin în continuare industriilor respective, stabilindu-se căile și măsurile de natură să determine orientarea, concentrarea energiilor și capacităților creatoare, a întregului potențial tehnic, material și uman, într-o direcție unică: îndeplinirea și depășirea indicatorilor cantitativi și calitativi ai planului pe 1979, an hotărîtor al cincinalului.

Vizita s-a desfășurat — și de această dată — sub semnul dragostei profunde și încrederii depline a oamenilor muncii în partid, în secretarul său general,

al hotărîrii ferme de a înfăptui neabătut politica partidului, de a transpune în fapte Programul elaborat de Congresul al XI-lea, care deschide în fața națiunii perspectiva luminoasă a edificării societății socialiste multilateral dezvoltate și înaintării spre comunism.

★

Unul dintre obiectivele înscrise pe agenda vizitei de lucru a secretarului general al partidului l-a constituit Întreprinderea de prelucrare a maselor plastice — București, prima unitate cu acest profil din țară. Și aici tovarășul Nicolae Ceaușescu a fost întîmpinat cu vibrante manifestări de dragoste și stimă.

Ministrul industriei chimice, tovarășul Mihail Florescu, a informat că potrivit indicațiilor trasate de conducerea de partid și de stat, personalul muncitor de aici și-a concentrat în ultimul timp eforturile în direcția utilizării cu maximă eficiență a suprafețelor construite, creșterii productivității muncii, diversificării și modernizării producției. În prezent, întreprinderea realizează, în cadrul aceleiași suprafețe productive și cu același număr de muncitori, o producție de peste cinci ori mai mare față de anul 1965. Acest important succes a fost obținut prin modernizarea fluxurilor tehnologice, organizarea producției pe verticală, mecanizarea și automatizarea transportului, a altor operațiuni.

Progrese meritorii au fost obținute și în folosirea cu maxim randament a capacității mașinilor și utilajelor — indicator care atinge în prezent 85—90 la sută. Au fost realizate cu forțe proprii diferite utilaje, pentru dotarea întreprinderii, au fost introduse tehnologii moderne, de mare eficacitate.

În acest cadru al preocupărilor întreprinderii, secretarului general al partidului i-a fost prezentată dezvoltarea în perspectivă a unității. Prin terminarea construcției unor noi hale, judicios concepute și amplasate în actuala incintă, capacitatea anuală a întreprinderii va crește cu aproape 12 000 tone.

Tovarășul Nicolae Ceaușescu a vizitat apoi o expoziție care oglindește rezultatele căutărilor constante ale muncitorilor și specialiștilor în direcția diversificării producției, asimilării de sortimente de mare utilitate pentru diverse sectoare ale economiei naționale, pentru populație. Fabrica bucureșteană realizează acum aproximativ 2 000 de sortimente — piese, subansamble, țevi speciale, repere de mașini și utilaje, articole de uz casnic, care în numeroase situații înlocuiesc cu succes metalul sau alte materii prime mult mai costisitoare. Numai pentru industria de autovehicule se fabrică peste 300 de piese și repere. De altfel, mai mult de jumătate din volumul producției întreprinderii îl reprezintă sortimentele destinate industriei constructoare de mașini, electrotehnicii și electronicii. Reține, de asemenea, atenția gama largă de ambalaje pentru transportul unor produse, fapt ce asigură obținerea de importante economii de lemn și alte materiale. În cadrul expoziției au fost prezentate și numeroase produse din materiale plastice menite să ușureze munca în gospodărie și să completeze gama de articole de uz casnic. S-a arătat că datorită calităților și proprietăților distincte pe care le au produsele realizate de unitatea bucureșteană, acestea sînt apreciate atît în țară, cît și peste hotare: mai bine de 40 la sută din producție este exportată în aproape 30 de țări.

Tovarășul Nicolae Ceaușescu a vizitat apoi principalele hale de fabricație, unde a luat cunoștință de modul de organizare a producției și muncii, de utilajele și tehnologiile moderne folosite în procesul de fabricație. În acest sens directorul întreprinderii, Ion Vâga a menționat că toate tehnologiile utilizate sînt realizate pe baza cercetărilor efectuate de institutele de profil din țară, împreună cu specialiștii unității. Tovarășului Nicolae Ceaușescu i s-a raportat că în cadrul întreprinderii a fost amenajată o secție specială care valorifică materialele folosite și recuperate, care sînt transformate în materie primă utilizată apoi la realizarea de diferite produse.

Pe parcursul întregii vizite, muncitorii de aici au făcut tovarășului Nicolae Ceaușescu o caldă și entuziastă primire, exprimîndu-și bucuria de a-l avea în mijlocul lor, angajamentul de a-și intensifica eforturile pentru înfăptuirea exemplară a sarcinilor ce le revin în anul viitor și în întregul cincinal.

La încheierea vizitei, secretarul general al partidului a felicitat colectivul întreprinderii pentru realizările obținute, în primul rînd în domeniul creșterii productivității muncii, urîndu-le noi succese. Tovarășul Nicolae Ceaușescu a recomandat factorilor de resort ca întreprinderea să fie profilată îndeosebi pentru produse destinate satisfacerii nevoilor în continuă creștere ale industriei constructoare de mașini, producînd tot mai multe repere din mase plastice care pot înlocui metalul.

Noua vizită de lucru pe care tovarășul Nicolae Ceaușescu a făcut-o într-o serie de întreprinderi bucureștene va marca, fără îndoială — ca și cele precedente — un eveniment de maximă importanță în viața și activitatea colectivelor respective, a tuturor oamenilor muncii, aprecierile și îndemnurile secretarului general al partidului mobilizînd, dinamizînd — și de această dată — forțele și energiile creatoare ale celor ce muncesc, în vederea dezvoltării tot mai accelerate a economiei, sporirii mai rapide a avuției naționale și ridicării continue a bunăstării întregului popor.

Tovarășul Nicolae Ceaușescu a vizitat expoziția consacrată reducerii consumurilor de materii prime și energie și valorificării resurselor secundare

Tovarășul Nicolae Ceaușescu, secretar general al Partidului Comunist Român, președintele Republicii Socialiste România, a vizitat, în ziua de 8 decembrie 1978, Expoziția de prezentare a soluțiilor care asigură reducerea în continuare a consumurilor materiale și energetice, valorificarea mai accentuată a materiilor prime și materialelor, față de prevederile planului pe 1979, organizată în pavilionul central al Complexului expozițional din Piața Scînteii.

Împreună cu secretarul general al partidului s-au aflat tovarășa Elena Ceaușescu, tovarășii Manea Mănescu, Iosif Banc, Emil Bobu, Cornel Burtică, Virgil Cazacu, Gheorghe Cioară, Lina Ciobanu, Ion Dincă, Janos Fazekas, Ion Ioniță, Petre Lupu, Gheorghe Oprea, Gheorghe Pană, Ion Pățan, Gheorghe Rădulescu, Virgil Trofin, Ludovic Fazekas, Mihai Gere, Nicolae Giosan, Vasile Patineț, Ion Ursu, Richard Winter.

La sosire, tovarășul Nicolae Ceaușescu a fost întîmpinat cu multă însuflețire de numeroși oameni ai muncii din Capitală.

În timpul vizitării expoziției, secretarul general al partidului a avut un rodnic dialog de lucru cu miniștri, cu alți factori de răspundere din economie, cu cadre de conducere și specialiști din centrale industriale, din mari unități productive, de cercetare și proiectare. A fost examinat, îndeaproape, modul în care se acționează pentru diminuarea consumurilor materiale, de combustibili și energie, față de nivelurile prevăzute în anul viitor, pentru creșterea indicelui de folosire a materiilor prime și materialelor, pentru gospodărirea cît mai judicioasă a mijloacelor materiale, aceasta reprezentînd o sarcină de prim ordin, de cea mai mare însemnătate, de înfăptuirea căreia depind în largă măsură progresul economiei naționale, sporirea avuției țării, bunăstarea întregului popor.

Analizînd aceste probleme de bază ale dezvoltării noastre economice, prezente și de perspectivă, tovarășul Nicolae Ceaușescu a cercetat cu deosebită atenție, împreună cu cadrele de conducere din ministerele economice și cu specialiștii prezenți, programele complexe de măsuri stabilite în toate sectoarele economiei naționale, pentru asigurarea unui consum cît mai redus de materii prime și materiale, de combustibili și energie, pentru utilizarea cu maximum de randament a resurselor materiale.

Ministrul industriei chimice, Mihail Florescu, a prezentat secretarului general al partidului rezultatele obținute de oamenii muncii din această dinamică ramură a economiei naționale în direcția asigurării realizării planului pe anul viitor în condițiile unei eficiențe ridicate. Conștienți de faptul că industria în care lucrează este un mare consumator de energie, că în întreprinderi există încă rezerve în ceea ce privește valorificarea completă a materiilor prime și materialelor, a gospodăririi resurselor de energie, chimiștii, specialiștii din unitățile productive, de cercetare, proiectare și dezvoltare tehnologică și-au concentrat atenția în direcția reducerii consumurilor de energie și valorificării produselor secundare rezultate din procesul de fabricație. Astfel, specialiștii Institutului central de chimie au elaborat tehnologiile pentru recuperarea gazelor de la facle la combinatele petrochimice de la Brazi, Borzești și Pitești. Punerea în practică a acestei soluții, cu ajutorul unor instalații realizate în țară, va asigura anual recuperarea a 93 540 tone combustibil convențional. Tot specialiștilor din unitățile

acestui reputat for de cercetare științifică li se datoresc și tehnologiile de valorificare a gazelor de fluor de la fabricile de îngrășăminte chimice, precum și alte soluții menite să asigure reintroducerea în circuitul productiv a unor importante resurse secundare rezultate din complexele instalații chimice și petrochimice. Reținem, de asemenea, atenția rezultatele obținute de petrochimiștii de la Pitești care prin perfecționarea tehnologiei de fabricare a polietilenei înregistrează o reducere cu o treime a consumului de energie electrică.

Multe din perfecționările aplicate sau în curs vizează asigurarea funcționării continue a instalațiilor chimice și petrochimice fără pierderi și cu consumuri mai mici de energie și materii prime, paralel cu valorificarea superioară, complexă, a substanțelor supuse prelucrării. O atenție aparte o acordă chimiștii recuperării resurselor energetice secundare. Pentru anul viitor ei au găsit soluții de valorificare a unor asemenea resurse echivalente cu 4,5 milioane tone combustibil convențional. Au fost prezentate, totodată, măsurile luate în vederea recuperării acizilor reziduali, a unor cantități sporite de uleiuri minerale uzate, de anvelope pentru reșapat, pentru extinderea producției de ambalaje din materiale plastice.

Apreciind realizările chimiștilor, tovarășul Nicolae Ceaușescu a menționat că la anumite produse consumul de energie electrică este încă ridicat, recomandînd să se treacă la perfecționarea tehnologiilor de fabricație chiar și pe faze tehnologice. În același timp, secretarul general al partidului a cerut să fie alcătuite colective de specialiști care să analizeze fiecare instalație și produs și să propună cele mai eficiente căi în vederea reducerii în continuare a consumului de combustibil, precum și a pierderilor tehnologice.

În timpul vizitării celorlalte sectoare ale expoziției au fost abordate probleme legate de eficiența utilizării unor produse chimice. Astfel, la standul industriei construcțiilor de mașini s-a apreciat că în ce privește problema înlocuitorilor, se prevede ca în cursul anului viitor, prin extinderea folosirii maselor plastice și a altor materiale sintetice, întreprinderile constructoare de mașini din țara noastră să reducă consumul de metal cu încă 12 500 tone.

Secretarul general al partidului a cerut să fie luate măsuri corespunzătoare în scopul extinderii utilizării maselor plastice și în alte domenii cum sînt construcțiile, industria alimentară.

În dialogul de lucru cu specialiștii Ministerului Industriei Ușoare, purtat la standul industriei pielăriei, s-a evidențiat că economii considerabile sînt obținute și prin extinderea înlocuitorilor de piele și a utilizării poliesterului. De o mare eficiență s-a dovedit, de asemenea, utilizarea cauciucului termoplastic — rezultat al cercetărilor întreprinse de Institutul central de chimie — material deosebit de durabil, rezistent și flexibil.

Și aici tovarășul Nicolae Ceaușescu a apreciat rezultatele obținute de specialiști, recomandînd să se acționeze în continuare pentru o folosire cît mai deplină a materiilor prime și materialelor, pentru sporirea pe această cale, a eficienței întregii activități.

În încheierea vizitei, tovarășul Nicolae Ceaușescu a făcut aprecieri pozitive față de rezultatele obținute de ministerele economice, centralele industriale, unitățile productive, de cercetare, proiectare și dezvoltare tehnologică în acțiunile de valorificare superioară a materiilor prime și materialelor, în reducerea consumurilor specifice și de combustibili și energie, subliniind că se impune generalizarea celor mai eficiente soluții, precum și continuarea cu și mai multă fermitate a acestei acțiuni de mare importanță pentru economia națională.

Plenara Consiliului Național al Oamenilor Muncii — prilej de reafirmare a hotărîrii nestrămutate pentru înfăptuirea programului elaborat de congresul al XI-lea al partidului

Sub președinția tovarășului Nicolae Ceaușescu, secretar general al Partidului Comunist Român, președintele Republicii Socialiste România, președintele Consiliului Național al Oamenilor Muncii, a avut loc, în ziua de 20 decembrie 1978, Plenara Consiliului Național al Oamenilor Muncii.

Plenara a dezbătut pe larg activitatea desfășurată de organele de conducere colectivă ale centralelor industriale și întreprinderilor în anul 1978, modul în care au fost asigurate condițiile pentru realizarea planului de producție și angajamentelor suplimentare asumate de oamenii muncii în întrecerea socialistă pe anul 1979.

Cu realism și clarviziune, secretarul general al partidului a analizat, în cuvîntarea rostită la această plenară, rezultatele obținute de clasa muncitoare, de oamenii muncii în primii trei ani ai cincinalului în activitatea productivă, în lumina sarcinilor stabilite de Congresul al XI-lea și Conferința Națională ale partidului, a jalonat căile și mijloacele de acțiune pentru ridicarea pe un plan superior a întregii activități economice și sociale, pentru transformarea acumulărilor cantitative într-o calitate nouă, superioară.

La sfîrșitul celui de al treilea an al cincinalului revoluției tehnico-științifice, bilanțul eforturilor creatoare depuse de întregul popor înregistrează o depășire de circa 60 miliarde lei la producția industrială precum și o serie de succese remarcabile în toate celelalte sectoare ale activității economico-sociale.

Așa cum s-a subliniat în cuvîntarea tovarășului Nicolae Ceaușescu, în activitatea viitoare în centrul atenției comuniștilor, a colectivelor de oameni ai muncii, trebuie să stea înfăptuirea neabătută a prevederilor planului la toți indicatorii și în toate domeniile. În acest sens s-a apreciat că trebuie luate măsurile necesare pentru punerea în funcțiune la termenele stabilite a noilor obiective economice, pentru realizarea integrală a producției fizice în sortimentele prevăzute în plan și la nivelurile calitative superioare.

Îndatoriri majore pentru toate unitățile economice sînt îndeosebi folosirea rațională, cu maximum de eficiență a materiilor prime și materialelor, reducerea consumurilor de combustibil și energie, inclusiv prin adaptarea de tehnologii noi. Introducerea mai rapidă în producție a cuceririlor științei, a rezultatelor cercetării, a tehnologiilor moderne, este o condiție esențială pentru trecerea la o calitate nouă, superioară, a întregii activități economice. De asemenea, a fost subliniată importanța generalizării noului mecanism economic, a punerii la baza întregii activități economice a principiului autoconducerii muncitorești și al autogestiunii.

Plenara Consiliului Național al Oamenilor Muncii a dat o înaltă apreciere activității neobosite desfășurate de tovarășul Nicolae Ceaușescu în fruntea partidului și statului, contribuției sale fundamentale la elaborarea și înfăptuirea întregii politici interne și externe a României socialiste, politică ce corespunde în cel mai înalt grad intereselor supreme ale patriei noastre socialiste, aspirațiilor de bunăstare, pace și progres ale întregului popor.

În cuvîntul lor participanții la dezbateri au reafirmat și cu acest prilej hotărîrea neabătută a colectivelor de muncă din care fac parte de a depune toate eforturile pentru înfăptuirea exemplară a sarcinilor ce le revin din planul pe 1979 și pe întreg cincinalul.

Consiliul de conducere al Ministerului Industriei Chimice, a spus în cuvîntul său tovarășul Mihail Florescu, a trecut operativ la transpunerea în viață a Hotărîrii Comitetului Politic Executiv al Comitetului Central al Partidului Comunist Român cu privire la perfecționarea organizării și activității consiliilor oamenilor muncii, organizarea temeinică a conducerii colective din centralele și întreprinderile sale, asigurînd cadrul organizatoric necesar desfășurării în bune condiții a activității economice în toate unitățile. În acest sens, vorbitorul a arătat că numărul de oameni ai muncii antrenați în conducerea colectivă din centrale și întreprinderi a crescut la 2 519, din care 933 sînt muncitori direct din producție, iar 414 sînt femei. Ministrul industriei chimice a relevat, de asemenea, participarea largă a muncitorilor, maiștrilor, tehnicienilor și inginerilor la dezbaterea realizărilor pe primul semestru al anului 1978, subliniind că ea s-a concretizat într-un număr de 10 380 propuneri, din care au fost realizate operativ 5 422, iar restul urmînd să-și găsească rezolvarea ulterioară.

Ținînd seama de faptul că planul pe anul 1979 prevede creșteri ale producției industriale cu 18,3 la sută față de sarcinile pe 1978, în special în subramurile petrochimie, fire și fibre sintetice, îngrășăminte chimice, conducerile colective din centrale și întreprinderi — a arătat vorbitorul — s-au angajat ca sarcinile de plan să fie înfăptuite la toți indicatorii, să elimine cauzele care au determinat unele nerealizări pe anul în curs. În ce privește planul de investiții al industriei chimice, în el sînt cuprinse pentru anul 1979, peste 340 obiective productive, din care unele prioritare pentru economia națională, cum sînt cele de pe platformele combinatelor petrochimice Midia, Borzești, Teleajen, Pitești și Timișoara.

Evidențiind rolul adunărilor generale ale oamenilor muncii care vor dezbate, în ianuarie—februarie 1979, probleme de importanță hotărîtoare pentru bunul mers al producției, vorbitorul a spus:

Pregătirea temeinică a acestor adunări, antrenarea la dezbateri a tuturor oamenilor muncii din atelierele și secțiile de producție ale industriei chimice, creează premisele luării unor hotărîri de importanță deosebită pentru bunul mers al producției. Atenția noastră se concentrează în direcția întăririi ordinii și disciplinei în întreprinderi, respectării cu strictețe a instrucțiunilor tehnologice de funcționare a instalațiilor și a normelor de securitate, supravegherii stricte a funcționării instalațiilor, care să elimine provocarea accidentelor tehnice.

S-au luat măsuri pentru completarea programelor prioritare în vederea perfecționării organizării producției și a muncii, ridicarea pregătirii profesionale a forței de muncă, pentru utilizarea intensivă a tuturor capacităților și suprafețelor de producție, încărcarea utilajelor tehnologice, a instalațiilor la nivelul indicilor stabiliți prin sarcinile de plan, scurtarea perioadei de atingere a parametrilor proiectați și altele.

Vorbitorul a relevat apoi rolul deosebit de important ce revine organelor colective de conducere în asigurarea condițiilor necesare generalizării în această ramură a săptămînii de lucru reduse, arătînd că în anul 1979 de această măsură vor beneficia 90,4 la sută din numărul total al celor ce lucrează în industria chimică.

În încheiere, vorbitorul a arătat că oamenii muncii din industria chimică s-au angajat în ampla mișcare a întrecerii socialiste, hotărîți să contribuie, alături de întregul popor, la asigurarea și satisfacerea la un nivel superior a cerințelor economiei, la ridicarea nivelului de trai al întregului popor.

VALERIU VÎNTU
GHEORGHE IVĂNUȘ
GRIGORE POP

Cinetica reacțiilor de piroliză a *n*-butanului, *n*-heptanului, *i*-octanului, metilciclohexanului, *n*-dodecanului și decalinei, în stare pură și în amestec

I. Caracterizarea comportării cinetice a unor hidro-carburi pure

D.C. 66.091.5: 547.21

This paper is the 2-nd part of a study on the kinetic behaviour of some pure hydrocarbons and mixtures during pyrolysis and includes characterization data of the behaviour of the components in pure state under experimental conditions rigorously identical to the conditions applied to the study of mixtures. It deals with the results obtained in the case of:
***n*-C_4, *n*-C_7, *n*-C_{12}, 2,3,4-trimethylpentane („isooctane"), methylcyclohexane and dekalin, discussing the possibility to compare them with literature data and repeatability range.**

În cadrul studiilor de cinetică a pirolizei unor amestecuri de hidrocarburi pure s-a dovedit necesară caracterizarea comportării cinetice la piroliză a componenților puri în condiții identice cu cele în care s-au studiat amestecurile lor aplicînd aceeași metodologie de prelucrare și interpretare a datelor.

În literatura de specialitate există studii teoretice devenite clasice (Rice, Hinshenwood, Laidler etc.) privind determinarea caracteristicilor cinetice (ordin de reacție, constantă de viteză, energie de activare, factor preexponențial) și variația acestora cu elementele de structură a hidrocarburii lor și cu condițiile de lucru (domeniu de temperatură și presiune, natura pereților reactoarelor, prezența inhibitorilor sau promotorilor etc.). Se cunosc însă dificultățile privind obținerea condițiilor de lucru reproductibile și a valorilor numerice pentru parametrii cinetici comparabile și utilizabile pentru calcule de simulare și de modelare a proceselor de piroliză. Așa se explică numărul apreciabil de lucrări recente 1975—1977 care reiau cu mijloace și metode moderne studiile cinetice clasice.

În această lucrare autorii și-au propus să obțină în condiții cît mai riguros identice date experimentale caracteristice comportării componenților puri și a unora dintre amestecurile lor pentru a pune în evidență efecte cinetice specifice interacțiunilor componenților din amestec.

În tabelul 1 sînt prezentate cele mai semnificative valori indicate în literatura de specialitate pentru parametri cinetici ai hidrocarburilor studiate. Trebuie subliniat faptul că acestea nu au fost obținute totdeauna în condiții riguros comparabile.

Din examinarea datelor prezentate în tabel reiese o dispersie apreciabilă și uneori contradictorie a valorilor, ca de exemplu pentru energiile de activare, așa cum de altfel au subliniat majoritatea cercetătorilor din acest domeniu [6, 18].

Selecția valorilor obținute în condiții oarecum comparabile ca și utilizarea drept referință pentru estimarea acestor valori a relațiilor de corelare pentru serii omoloage, implică erori mari de exemplu în seria *n*-alcanilor, între constanta de viteză și numărul atomilor de carbon (Tilicheev, Voge) sau între constanta de viteză și temperatură pentru unii cicloalcani și alchilcicloalcani [6].

Compararea rezultatelor obținute în condiții experimentale bine definite și reproductibile permite însă punerea în evidență a diferențelor de comportare între hidrocarburi pure și între amestecurile lor, aceasta putînd fi considerată și ca o metodă de caracterizare a tehnicii experimentale aplicate în cazul cînd se dispune de date cinetice de referință sigure.

Partea experimentală

Studiile de cracare termică a hidrocarburilor s-au efectuat într-o instalație de laborator constituită dintr-un reactor metalic (oțel refractar W 7 150) cu lungimea de 750 mm și diametrul interior de 14 mm prevăzut pe întreaga înălțime cu teacă din același material pentru termocuplu, cu diametrul exterior egal cu 4 mm. Încălzirea reactorului s-a făcut uniform pe întreaga lungime, prin alimentarea directă cu curent electric de tensiune joasă (2—4 V) și intensitate ridicată (400—1 000 A) [21]. Termocuplul mobil a permis trasarea curbei temperatură—lungime reactor și respectiv calculul volumului echivalent al reactorului și a temperaturii medii în zona de reacție.

Reactorul a fost prevăzut cu instalații anexă de preîncălzire și vaporizare a hidrocarburilor și apei, pompe microdozatoare pentru alimentare, condensator pentru răcirea bruscă a produselor de reacție și dispozitive de captare și măsurare a produselor gazoase și lichide.

Tabelul 1

PARAMETRII CINETICI AI UNOR HIDROCARBURI PURE

Nr. crt.	Denumirea hidrocarburii	Condiții experimentale			Parametrii cinetici			Ordin de reacție	Bibliografie
		regim de lucru	presiune, mm Hg	Temperatură °C	k, s^{-1}	A, s^{-1}	E, kcal/mol		
1	*n*-Butan	static		550 650		$5,1 \times 10^{12}$	58,7	1	[14]
		dinamic		700 900		—	43—47	—	[15]
		dinamic		460 560			55—57	—	[16]
		dinamic		600 820	0,05 21,4	1×10^{11}	52,2	1,2	[17]
		dinamic		650 850	1,35 20,08	$6,7 \times 10^{10}$ $1,4 \times 10^{11}$	48,7 50,4	1,02	[18]
		static	50 500	—	—	—	—	1,15 1,70	[22]
2	*n*-Heptan	static	—	—	—	$7,1 \cdot 10^{9}$	46,5	1	[1]
		dinamic	—	580 630	0,024 0,147	—	65	1	[2]
		dinamic	—	600 790	—	1×10^{12}	52,6	—	[3]
		dinamic	—	600 800	0,87 1,57	1×10^{12}	52,5	1	[4]
		dinamic	—	1200 1500		1×10^{12}	50,9	—	[4]
		static	50 200	—	—	—	—	1,2 1,5	[2]
3	Metilciclohexan	static	—	399 427	—	—	61	—	[6]
		static	—	511 667	0,08 0,289	1×10^{11}	60,88	—	[7]
4	*i*-Octan	static	—	502 572	0,15	—	—	—	[8]
		static	—	502 572	0,15	1×10^{16}	69,3	—	[9]
		dinamic	—	600 690	0,1 2	$1,52 \times 10^{13}$	55,9	1	[4]
5	*n*-Dodecan	static	—	464 530	—	$0,75 \times 10^{15}$	60,9	—	[8]
		dinamic	—	550 680	—	2×10^{13}	56	—	[13]
		static	—	399 427	—	—	60	—	[6]
6	Decalină	static	—	425 500	—	—	64	—	[11]
		static	—	700 800	—	—	62	—	[11]
		static	—	400 500	—	1×10^{18}	64,3	—	[12]
		dinamic	—	630 700	—	—	64	—	[6]
		static	—	425 500	—	—	64	—	[6]

Determinările analitice ale hidrocarburilor alimentate și ale produselor de reacție s-au efectuat cromatografic după metodele descrise anterior [19].

Condițiile de lucru s-au situat în următoarele domenii: cifra Reynolds, în zona de reacție, a fost cuprinsă între 100 și 200; temperatura între 575 și 830°C, timpi reali de staționare între 0,3 și 4,86 s conversia între 3,5 și 97,8%; raportul abur/hidrocarbură a fost menținut aproximativ constant, în jurul valorii de 1 kg abur/1 kg hidrocarbură.

În toate experiențele s-au utilizat hidrocarburi p.a. cu concentrația minimă de 98,5% gr. iar decalina a fost constituită dintr-un amestec de izomeri *cis* și *trans* în proporție aproximativ egală.

Rezultate și discuții

Parametri cinetici din ecuația Arrhenius au fost calculați prin regresie lineară cu formulele cunoscute, cu ajutorul minicalculatorului programabil CASIO,

Tabelul 2

VALORILE PARAMETRILOR CINETICI CALCULAȚI PE BAZA DATELOR EXPERIMENTALE LA CRACAREA TERMICĂ A *n*-BUTANULUI, *n*-HEPTANULUI, METILCICLOHEXANULUI, *i*-OCTANULUI, *n*-DODECANULUI ȘI DECALINEI

Nr. crt.	Hidrocarbura	Condiții experimentale		Parametrii cinetici determinați cu relația clasică (1)			Parametrii cinetici determinați cu relația care ține seama de frînare (2)			Observații
		Temperatură, °C	Conversii moli/mol	k, s^{-1}	E, kcal/mol	A, s^{-1}	k, s^{-1}	E_1 kcal/mol	A, kcal/mol	
1	*n*-Butan	650	0,035	0,054	50,6	$7,7 \cdot 10^{10}$	0,372	40,37	$1,6 \cdot 10^{9}$	$E = 48,4$ kcal/mol [18] $A = 6,7 \cdot 10^{10}$ s^{-1}
		830	0,978	7,951			16,30			$E = 52,2$ kcal/mol $A = 1 \cdot 10^{11}$ s^{-1} [17]
2	*n*-Heptan	600	0,115	0,084	47,3	$8,8 \cdot 10^{10}$	0,413	45,75	$1,2 \cdot 10^{11}$	$E = 65$ kcal/mol [2] $E = 52,5$ kcal/mol [3]
		675	0,515	0,608	(58,4)	$(1,4 \cdot 10^{13})$	3,42			$A = 1 \cdot 10^{12}$ s^{-1}
3	*n*-Dodecan	590	0,235	0,150	46,0	$3,7 \cdot 10^{10}$	0,415	45,65	$2,7 \cdot 10^{11}$	$E = 60$ kcal/mol [6] $E = 56$ kcal/mol
		680	0,787	1,214	(56,4)	$(0,6 \cdot 10)$	5,60			$A = 2 \cdot 10^{13}$ s^{-1} [13]
4	*i*-Octan	575	0,194	0,068	45	$2,9 \cdot 10^{10}$	0,104	88,5	$6,9 \cdot 10^{21}$	$E = 69,3$ kcal/mol [9] $A = 1 \cdot 10^{16}$ s^{-1}
		625	0,565	0,345	(53,3)	$(0,5 \cdot 10^{13})$	1,98			$E = 55,9$ kcal/mol $A = 1,52 \cdot 10^{13}$ s^{-1} [3]
5	Metilciclohexan	610	0,072	0,045	61,2	$6,6 \cdot 10^{13}$	0,207	62,75	$7,1 \cdot 10^{14}$	$E = 61$ kcal/mol [6] $E = 60,9$ kcal/mol
		685	0,734	0,459			3,41			$A = 1 \cdot 10^{11}$ s^{-1} [7]
6	Decalină	595	0,074	0,067	52,0	$5,0 \cdot 10^{11}$	0,206	53,5	$6,0 \cdot 10^{12}$	$E = 64$ kcal/mol [6] $E = 64,3$ kcal/mol
		695	0,754	0,986	(67)	$(5,9 \cdot 10^{11})$	5,084			$A = 1 \cdot 10^{18}$ s^{-1} [12]

NOTA: Cifrele din paranteză reprezintă valorile energiilor de activare și factorului de frecvență pentru domenii de temperatură și conversii mai restrînse, așa cum s-a precizat la punctul: rezultate și discuții.

Fx. 201. P. Constantele de viteză au fost calculate atît cu formula clasică a ecuațiilor de ordinul 1: $K = \frac{1}{\tau} \ln \frac{1}{1-x}$ (1) cît și cu formula modificată care ia în considerare un efect de inhibare: $K = \frac{1}{\tau}\left[(1+\delta+\varepsilon)\ln\frac{1}{1-x} - (\varepsilon-1)x\right]$ (2).

Timpul de reacție a fost determinat prin metoda Hougen și Watson, care ține seama de variația coeficientului de expansie și de volumul echivalent al reactorului.

Conversia, x, a hidrocarburii, exprimată în moli hidrocarbură reacționată /moli hidrocarbură introdusă, a fost calculată din bilanțul de materiale. Energia de activare s-a calculat din variația constantelor de viteză cu temperatura, atît pe domenii mai largi de temperatură 60—80°C, cît și pe domenii mai restrînse de temperatură 30°C și conversii (5—10%). În ambele cazuri s-a folosit metoda integrală pentru calculul constantelor de viteză, utilizînd atît relația (1) care nu ia în considerație inhibarea, cît și relația (2) care ține seama, potrivit celor deduse de Froment, de un efect de inhibare.

În tabelul 2 sînt prezentate valorile parametrilor cinetici calculați pe baza datelor experimentale la piroliza *n*-butanului, *n*-heptanului, metilciclohexanului, *i*-octanului, *n*-dodecanului și decalinei.

În figura 1 se prezintă variația expresiei $\log \frac{1}{1-x}$ cu timpul de staționare pentru cele șase hidrocarburi studiate în intervalul de temperatură 610 și 700°C. Prin unirea punctelor experimentale se obțin drepte care trec prin originea sistemului de coordonate, pentru procesele de cracare a *n*-butanului, *i*-octanului, *n*-dodecanului și decalinei, cu excepția *n*-heptanului și metilciclohexanului. Aceasta confirmă ordinul aproximativ 1 al reacțiilor de descompunere termică în prezența vaporilor de apă pentru primele patru hidrocarburi.

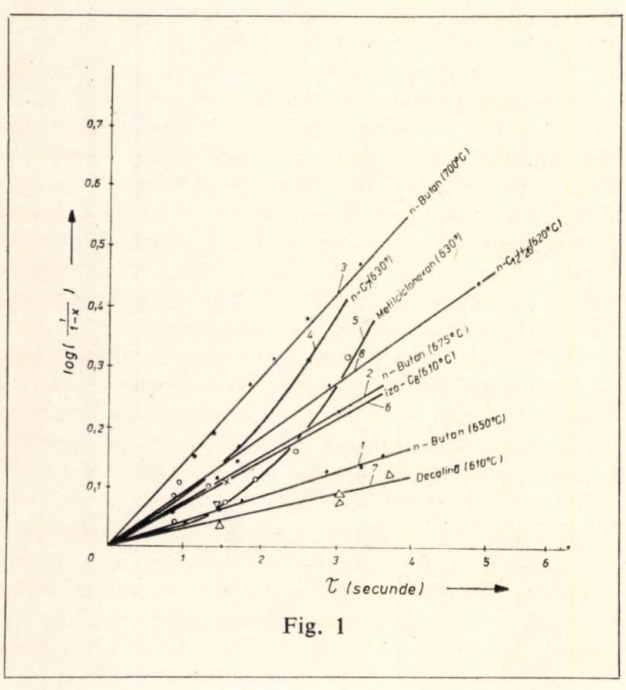


Fig. 1

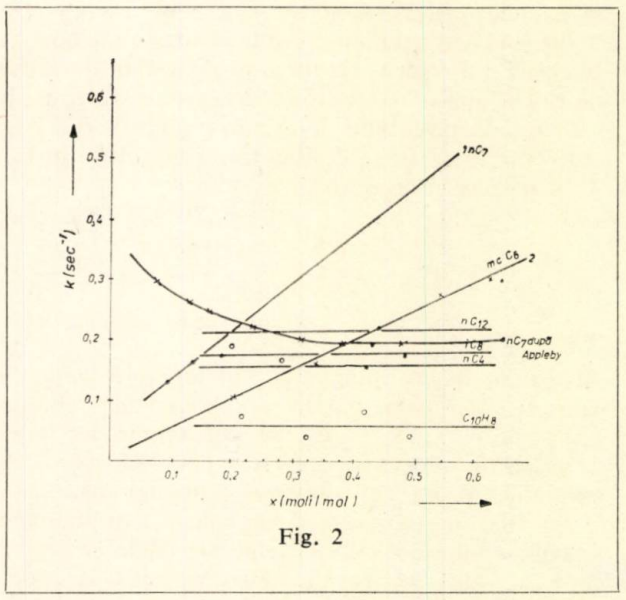


Fig. 2

În figura 2 se prezintă valoarea constantelor de viteză de reacție, obținute la diferite conversii, dar la aceeași temperatură și pentru aceleași hidrocarburi. Se poate constata că produsele de reacție nu au o influență semnificativă asupra valorilor constantelor de viteză în cazul *n*-butanului, *n*-dodecanului, *i*-octanului și decalinei. În cazul pirolizei *n*-heptanului și metilciclohexanului, în prezența vaporilor de apă, se constată o creștere apreciabilă a constantelor de viteză pe măsură ce reacția avansează.

Rezultatele obținute atît în literatură, cît și de autorii acestui studiu în cazul *n*-heptanului sînt în parte contradictorii. Astfel, Appleby și colab. [2] în 1947 constată o scădere a constantei de viteză cu conversia (între 0,06—0,2%) la temperatura de 580°C, după care scăderea constantei de viteză este nesemnificativă. Illes și colab. [4] în 1973 constată, de asemenea, o scădere a constantei vitezei de descompunere a *n*-heptanului, pe măsură ce conversia totală crește.

Trebuie subliniat faptul că atît Appleby cît și Illes au efectuat experimentările, în cazul *n*-heptanului în absența oricărui diluant, pe cînd autorii acestui studiu le-au efectuat în prezența vaporilor de apă.

Datele publicate de alți cercetători cu privire la autoaccelerarea metilciclohexanului [6, 7] se confirmă și prin lucrările efectuate de autori, dat fiind creșterea constantei de viteză cu creșterea conversiei, la aceeași temperatură (figura 2).

Ținînd seama de problemele puse de comparabilitatea datelor publicate de alți cercetători cu privire la ordinul de reacție și de datele obținute și prezentate în această lucrare, s-a socotit interesant ca pentru *n*-heptan să se facă o analiză suplimentară a ordinului de reacție.

Potrivit metodei publicate de Buekens și Froment [20], pentru propan, determinarea corectă a ordinului de reacție se poate face prin compararea datelor experimentale obținute prin efectuarea unor serii de experiențe la diluții diferite cu inert și care duc la aceeași conversie.

Relațiile deduse în lucrarea [20] consideră valoarea coeficientului de expresie $\varepsilon = 2$, ceea ce face ca metoda

să fie aplicabilă pentru hidrocarburile uşoare (C_2—C_4):

Pornind de la limitele aplicabilităţii metodei lui Buekens şi Froment, autorii au dezvoltat o metodă de calcul aplicabilă pentru hidrocarburi, pentru care valoarea coeficientului de expansie este diferită de 2.

Relaţia, care leagă constanta de viteză de ordinul de reacţie (n) este de forma:

$$\bar{k} = \frac{1}{C_{t_0}^n \frac{V}{N_0}} \int_0^x \left[\frac{1 + \delta + (\varepsilon - 1)x}{1 - x} \right]^n dx$$

Aceasta se poate integra pentru anumite valori ale lui „n". Pe baza datelor experimentale obţinute pentru ε, δ, x, N_0 şi C_{t0} se pot reprezenta grafic perechile de valori k şi n, rezultînd curbe la intersecţia cărora se poate citi valoarea ordinului de reacţie.

Aplicînd această metodă de calcul a ordinului de reacţie şi folosind valorile reale ale coeficientului de expansie, aşa cum rezultă din determinările experimentale, se obţine variaţia acestuia cu conversia, la temperatură constantă $t = 630°C$ (tabelul 3).

Tabelul 3

VARIAŢIA ORDINULUI DE REACŢIE CU CONVERSIA LA PIROLIZA *n*-HEPTANULUI, ÎN PREZENŢA VAPORILOR DE APĂ, LA 630°C

Conversia	0,11	0,20	0,55	0,57
Ordinul de reacţie	0,91	0,74	0,48	0,47

Din examinarea valorilor prezentate în tabelul 3 rezultă că ordinul de reacţie în procesul de piroliză a *n*-heptanului scade pe măsură ce conversia creşte, iar la conversii mici, sub 0,2, ordinul de reacţie se apropie de 1.

Experimentările efectuate de Appleby în 1947 şi Illes în 1973 au dus la concluzia că descompunerea termică a *n*-heptanului nu este un proces simplu de ordinul 1.

Spre deosebire de Buekens şi Froment care în experimentările efectuate pentru propan [20], odată cu conversia au variat şi temperatura de reacţie, autorii acestui studiu au menţinut temperatura constantă, astfel că influenţa conversiei asupra ordinului de reacţie a putut fi clar pusă în evidenţă.

Din examinarea valorilor parametrilor cinetici calculaţi pe baza datelor experimentale (tabelul 2) şi a celor publicate de alţi cercetători (tabelul 1) se pot sublinia următoarele:

— Efectul de frînare, scăderea constantelor de viteză pe măsură ce reacţia avansează nu se constată pentru nici una dintre hidrocarburile studiate iar pentru *n*-heptan şi metilciclohexan se remarcă o creştere a constantelor de viteză cu conversia, în prezenţa vaporilor de apă.

Valorile energiei de activare şi a factorului de frecvenţă calculate pe baza datelor experimentale pentru *n*-butan sînt apropiate de valorile determinate de Froment [18] şi Illes [17] (în sistem dinamic), cele pentru metilciclohexan sînt în bună concordanţă cu cele publicate de Fabus [4] şi Schultze [7] pe cînd cele determinate pentru *n*-heptan, izooctan, dodecan şi decalină sînt în general apreciabil mai mici decît cele publicate de alţi cercetători, ca urmare a unor condiţii experimentale deosebite.

Date fiind dificultăţile privind compararea şi interpretarea rezultatelor experimentale şi a datelor cinetice globale ale reacţiei de cracare termică a *n*-heptanului — obţinute în condiţii mai mult sau mai puţin diferite — s-au calculat constantele de viteză şi factorul preexponenţial şi pentru domenii mai restrînse de conversii. S-a putut astfel constata că la 630°C şi în domeniul conversiilor 0,1—0,3% se obţin pentru *n*-heptan valori de circa 58 kcal/mol pentru energia de activare şi $1{,}4 \cdot 10^{13}$ s^{-1} pentru factorul preexponenţial, valori mult mai apropiate de cele obţinute de Appleby [2] şi Illes [3, 4].

Încercînd să se compare în ce măsură concordă valoarea constantelor de viteză în cazul pirolizei *n*-heptanului la 427°C, cu relaţia generală de variaţie a acestor constante, cu numărul de atomi de carbon din moleculă, propuse de Tilicheev şi Voge şi Good [6], au rezultat următoarele date din tabelul 4.

Tabelul 4

VALOAREA CONSTANTELOR DE VITEZĂ PENTRU *n*-HEPTAN

Metoda de calcul	Tilicheev	Voge şi Good	Autorii
Kv, h^{-1}	$0{,}5 \cdot 10^{-5}$	$42{,}54 \cdot 10^{-5}$	$2{,}43 \cdot 10^{-5}$

Se constată că valoarea constantei de viteză determinată de autori (recalculată la 427°C) se înscrie între valorile publicate de Tilicheev şi Voge şi Good, dar este mai aproape de aceea calculată cu relaţia Voge şi Good care au stabilit relaţia pentru procese de cracare la presiuni apropiate de cea atmosferică.

Concluzii

Rezultatele experimentale prezentate permit desprinderea următoarelor concluzii:

1. În condiţiile experimentale descrise cinetica descompunerii termice în prezenţă de vapori de apă a *n*-butanului, *n*-dodecanului, *i*-octanului (2,2,4-trimetilpentan) şi decalinei în stare pură poate fi reprezentată prin ecuaţia de ordin aproximativ 1 într-un domeniu relativ larg de conversii (0,2—0,8). În aceste condiţii nu s-au pus în evidenţă fenomenele de inhibare (sau de accelerare) datorită produselor de reacţie. De remarcat că Küchler şi Theile [24] presupun existenţa unui fenomen de accelerare.

2. În cazul *n*-heptanului şi al metilciclohexanului s-a constatat în aceste condiţii o comportare particulară şi anume o creştere a constantei de viteză cu creşterea conversiei de la 0,2 la 0,6%. În cazul *n*-heptanului, ordinul de reacţie variază astfel de la 1 la 0,65.

Interpretarea acestei comportări particulare a *n*-heptanului ce urmează să fie verificată pe un domeniu mai larg de condiţii de lucru va trebui probabil subordonată unui studiu mai aprofundat al naturii speciilor intermediare şi al naturii stării de tranziţie

în acest caz — dar şi al prezenţei eventuale a unor impurităţi (încă nedecelate) cu efect de promotor.

3. S-au stabilit domeniile de reproductibilitate şi erorile metodelor experimentale şi de calcul aplicate de autorii acestui studiu în cazul cracării termice a unor hidrocarburi pure astfel încît în cazul studiului cinetic al cracării termice al amestecurilor acestora să se poată pune în evidenţă experimental un efect de amestec specific.

Lista notaţiilor

k — constanta vitezei de reacţie, s^{-1}
$\bar{k}$ — constanta de viteză integrată, s^{-1}
C_{t_0} — concentraţia totală iniţială, moli/cm^3
V — volumul echivalent al reactorului
δ — raport diluţie abur/hidrocarbură, moli/mol
ε — coeficient de expansie
N_0 — debitul molar de alimentare, moli/s
n — ordinul de reacţie
τ — timpul de staţionare, s

Bibliografie

1. PEASE, R. N. şi MORTON, J. M., J. Am. Chem. Soc. 55, 1933 p. 3190.
2. APPLEBY, W. G., AVERY, W. H. şi MEERBOT, W. K., J. Am., Chem. Soc., **69**, 1947, p. 2279.
3. ILLES, V. şi PLESZKATS, I., Acta Chimica Scientiarum Hungaricae, **80**, nr. 3, 1974, p. 247.
4. ILLES, V., WELTHER, K. şi PLESZBOTS, I. Acta chimica Scientiarum Hungaricae, **78**, nr. 4, 1973, p. 357.
5. LEVUŞ, S. S., ABAGIEV, S. S. şi SEVCIUC, V. U. Neftechimia, **XII**, 1972, p.
6. FABUS, B. M., SMITH, J. O. şi SATTERFIELD, C. N. „Thermal cracking of pure saturated Hydrocarbons".
7. SCHULTZE, G. şi WASSERMANN, G. Z., Elektrochem, **47**, 1941, p. 774.
8. DINTSES, A. I. şi KLABINA, T. I., J. Gen. Chem. U.R.S.S.R., **7**, 1937. p. 1507.
9. KONOVALOV, D. S. şi MIZOTINA, E. N., J. Pricaldnoi Himii, **26**, nr. 3, 1953.
10. TILICHEEV, M. D., J. Prieladnoi Himii, **12**, 1939, p. 735.
11. SUNDGREN, A., Ann. of Nat. Combusust. liquides, **5**, 1930, p. 44.
12. BACHMANN, K. O., MATTEWS, E. K. şi ZUDKEVITCH, D. A.S.D. I.D.R. 62.254 „Evaluation of Hydrocarbon Materials" as Vaporising Fuels" 1962.
13. VINNIŢKII, O. M., RUMIANŢ, A. N., MUSAS, A. I., SANIN, P. I. şi LAVROVSKI, K. I., Nettehimia, **XIII**, nr. 3, 1973.
14. STEACIE, E. W. R. şi PUDDINGTON, I. E., Can. J. Research **316**, 1938, p. 176.
15. SANDLER, S. şi YU-HO-CHUNG, Ind. Ing. Chem. **53**, 1961, p. 391
16. YUI-LOONG WANG, RINKER, R.G. şi CORCARAN, W.H. Ind. Eng. Chem. Fundamentals, **2**, nr. 3, 1963, p. 161.
17. ILLES, V. Acta Chimica Academica Scientiarum Hungaricae, **59**, nr 1, 1969, p. 35.
18. FROMENT, F. G., BOUDEWIJN, O., PHILIP, J. şi GOOSENS, A.G. A.I., Ch. E. Journal, **23**, nr. 1, 1977.
19. TOMI, P. Teză de doctorat, Cluj-Napoca, 1977.
20. BUEKENS, A. G. FROMENT, G. F., IEC, Process Design and Development, **7**, nr. 3, 1968, p. 435.
21. MIRONESCU N., IVĂNUŞ, GH., POP, GR. Brevet R.S.R. Nr. III/56 1977,
22. STUBBS, F. J. şi HINSHELWOOD, F. R. S., Proc. Roy Soc. A. 200, 1950, p. 458.
23. POP, GR., IVĂNUŞ, GH. şi DAMIAN, GH., Rev. Chim., 28, nr. 7, 1977.
24. KÜCHLER şi THEILE. Zeitsch. für Phyz. Chem. B 42.354, 1939.

* * *

recenzie

V. Jinescu: **Aparate de tip coloană**, Ed. tehnică, Bucureşti, 1978, 391 pag.

Lucrarea sa ocupă cu clasificarea, descrierea şi calculul de dimensionare tehnologică şi mecanică a aparatelor de tip coloană, în funcţie de procesul fizic sau chimic care are loc.

Prima parte a lucrării se adresează mai ales specialiştilor în inginerie chimica, dar şi inginerilor mecanici, tehnologilor din exploatare şi cadrelor didactice. Se descriu practic toate aparatele tip coloană întîlnite în industria chimică, petrochimică şi de prelucrare a ţiţeiului, ca şi cele din ramurile înrudite (chimie alimentară, cocserie, distilarea aerului lichid ş.a.).

Lucrarea este concepută clar, sistematic, bogat ilustrată cu desene de ansamblu şi de detaliu. Conţine de asemenea numeroase metode de calcul, formule deduse teoretic sau stabilite experimental, numeroase tabele şi date practice privind limitele de funcţionare, în special ale hidrodinamicii, precum şi aplicaţii ale dimensionării tehnologice ale elementelor componente din aparatele de tip coloană.

Poate cu excepţia metodelor specifice de calcul ale numărului de echilibre, cu ajutorul lucrării se pot dimensiona tehnologic toate elementele aparatelor de tip coloană, ca: diametrul, înălţimea, distanţa dintre talere, amenajările interioare ş.a.

Elementele conţinute în carte fac posibilă un numai proiectarea tehnologică a acestor aparate, dar şi alegerea celui mai potrivit tip constructiv pentru desfăşurarea unui anumit proces.

Cartea oferă această posibilitate, deoarece există o tratare aproape exhaustivă a acestui tip de aparat, o descriere succintă şi cuprinzătoare, cu indicarea domeniilor de aplicare pe baza experienţei şi a practicii largi.

Partea a doua a lucrării se adresează mai ales inginerilor mecanici, care proiectează şi execută aparatele de tip coloană. Ea este de asemenea utilă şi inginerilor mecanici din sectoarele de întreţinere şi reparaţii din uzine, precum şi studenţilor din ultimii ani de facultate. În această parte se indică sarcinile care solicită aparatele de tip coloană, din proces (temperatura, presiune, şocuri, vibraţii, pulsaţii, coroziune ş.a.) şi din exterior (greutatea proprie, variaţii de temperatură, zăpadă, vînt, seisme, rezemare, stabilitate la răsturnare etc.) care se iau în calcul la dimensionarea mecanică a aparatului.

Calculul mecanic, de rezistenţă, este ilustrat de exemple, care servesc la o mai uşoară înţelegere a modului de lucru, la succesiunea operaţiunilor de dimensionare.

Cartea, «*Aparate de tip coloană*» este o lucrare de introducere, iniţiere şi îndrumare cu o descriere clară şi complexă constructiv funcţională. Ea serveşte la *Indicarea domeniilor, compararea şi selectarea celor mai adecvate tipuri funcţionale* pentru un anumit caz, oferind *posibilitatea alegerii celui mai economic aparat* dintre cele care corespund scopului tehnologic propus.

Cea mai importantă parte a cărţii este consacrată însă celor două faze premergătoare execuţiei aparatului propriu-zis: *dimensionarea tehnologică şi mecanică.* În sfîrşit, trimiterile la sursele bibliografice bine indicate şi bogate, completează favorabil lucrarea.

▲ ▲ ▲

CORNELIU-ANTON COCIAȘU
EUGENIA HALUNGA

Tendințe în fabricarea pesticidelor. I

D.C. 632.95

The study presents the efforts that are made all over the world to obtain nonpoluting, selective pesticides with minimum toxicity for man and animals with warm blood. A review of the main methods of insects extermination is included, with special emphasis on the 3-rd generation insecticides, on the genetic mutations and on the insect eating animals.

După unele aprecieri, în etapa actuală, din cele 4 mrd. de oameni de pe glob peste 3,5 mil. mor anual de inaniție, peste 400 mil suferă de foame, iar alți 800 mil. nu au asigurate mijloace de hrană satisfăcătoare. [1]. O mare parte a locuitorilor Terrei cunosc foametea atît datorită unor inechități sociale, cît și unor capricii ale naturii (inundații, secetă, furtuni etc.), înapoierii economice și ignoranței.

Populația planetei noastre va crește de la 3,5 mrd. de locuitori, cît avea în anul 1965, la circa 5 mrd. de locuitori în anul 1985, iar în anul 2 000 la 6—7 mrd, adică dublul numărului de locuitori din anul 1965, cu o rată de 2% pe an, dar care în unele regiuni ale lumii va depăși 3% și chiar 3,6% [2].

În tabelul 1 se prezintă prognoza creșterii cererii de produse alimentare pe plan mondial și pe regiuni [2]. Din tabel se observă că cererea cea mai mare de produse alimentare se manifestă în țările în curs de dezvoltare. După aceleași estimări se apreciază că ritmul anual de creștere al cererii de produse alimentare pe plan mondial va fi pînă în anul 1985 de 2,3—2,78%, iar pentru țările în curs de dezvoltare de 2,8—3,6%.

La lipsa de alimente se adaugă, pe lîngă cauzele enumerate și acțiunea dăunătorilor (insecte, agenți fitopatogeni, buruieni etc.). S-a estimat că datorită acestora se pierd anual circa 60 mil. t cereale, respectiv 35% din producția actuală posibilă, ceea ce reprezintă peste 75 mrd. dolari/an din care 8—10 mrd. dolari numai în S.U.A. [3].

Dintre aceste daune circa 50% se datorează insectelor.

Datele prezentate ilustrează necesitatea unei măriri a producției agricole atît pentru îmbunătățirea condițiilor de trai ale oamenilor, cît și pentru a face față noilor cerințe de hrană. Alături de alte metode (irigații, îngrășăminte chimice și naturale, soiuri de plante ameliorate etc.) pesticidele și regulatorii de creștere ai plantelor (auxinele) aduc o contribuție importantă la mărirea resurselor de hrană [4].

Prin utilizarea judicioasă a pesticidelor ar fi posibil ca pierderile enumerate să se diminueze și în felul acesta să se obțină produse suficiente pentru hrana a încă 900 mil. de oameni [1].

Combaterea chimică a bolilor plantelor, insectelor și a altor dăunători este la ora actuală metoda cea mai eficientă și, în cele mai multe cazuri, singura soluție posibilă datorită intervenției rapide cît și efectelor economice ridicate.

Pesticidele au fost introduse frecvent în practică cu aproximativ 45 de ani în urmă și au cunoscut o mare dezvoltare după cel de al doilea război mondial.

Pe lîngă avantajele oferite de utilizarea pesticidelor în agricultură și silvicultură, trebuie să se țină seama de proprietățile lor cumulative și de toxicitatea metaboliților. În unele cazuri produșii metabolici sînt mai toxici decît substanțele inițiale. Produsele de degradare rezultate sub acțiunea factorilor fizici (a razelor solare, a umezelii, a temperaturii, a acțiunii aerului etc.), datorită persistenței și proprietăților lor cumulative, împreună cu pesticidele, se pot acumula în sol, în apă, în aer, în vegetație, în culturi alimentare și tehnice etc. intrînd în circuitul substanțelor din natură. Răspîndirea pesticidelor și produselor de

Tabelul 1

PROGNOZA CREȘTERII CERERII DE PRODUSE ALIMENTARE PE PLAN MONDIAL ȘI PE REGIUNI (VALORIC) [2]

Perioada	Pe plan mondial	Țări în curs de dezvoltare	Țări capitaliste	Țări socialiste	
				Europa	Asia
1965—1975	125—131	1965=100 135—145	117—121	121—125	131—140
1975—1980	125—131	1975=100 132—146	113—120	118—123	125—139

degradare prin circulația apei și a vîntului are un rol important putînd ajunge în acest mod la distanțe considerabile și în concentrații apreciabile. Pesticidele pot ajunge în apa din bazine cu apele provenite de la topirea zăpezii cu cele subterane sau direct prin levigarea în sol. Conținutul pesticidelor în apa din bazine este în scădere treptată, dar se constată acumularea lor în plancton, care servind ca hrană animalelor marine, trec din carnea de pește în carnea păsărilor acvatice și chiar a oamenilor ce consumă pește. Uneori, unele pesticide, pot reduce valoarea nutritivă a alimentelor. De exemplu, prin tratarea solului cu bromură de metil (nematocid și fungicid) se reduce cantitatea de vitamină *PP*, iar lindanul (insecticid) diminuează cantitatea de caroteni din legume [5].

Totodată se observă o creștere progresivă a rezistenței la acțiunea pesticidelor, mai ales la compușii organoclorurați și organofosforici a unui număr tot mai mare de specii și insecte dăunătoare [6]. Toxicitatea față de om și animalele folositoare apare în timpul fabricării, condiționării, transportului, depozitării, aplicării și după aceea [7].

Utilizarea unor pesticide, insuficient testate, a dus la apariția unor intoxicații grave, eczeme și, în unele cazuri, la fenomene carcinogene, mutagene și teratogene la oamenii și animalele care au venit în contact mai îndelungat cu acestea. Este cunoscut efectul patologic și toxicitatea clordioxinelor, care sînt periculoase chiar în doze sub 1 p.p.m. [8—11]. Aceste substanțe se pot forma în cursul sintezei unor intermediari sau pesticide pe bază de clorfenoli.

Folosirea nerațională a pesticidelor a dus în unele zone geografice la dispariția unor specii de păsări și insecte, implicit la dereglarea echilibrului natural dintre faună și floră. Încă din anul 1962 scriitoarea americană Rachel Carson în cartea sa „Vară liniștită", pe baza unei bogate documentații, a atras atenția opiniei publice asupra pericolului, pe care îl prezintă utilizarea necontrolată a pesticidelor [12].

În eforturile ce se întreprind pentru descoperirea și testarea unor noi produse sau pentru înlocuirea pesticidelor și regulatorilor de creștere ai plantelor ieșiți din uz, sau care se dovedesc că sînt toxici, se investesc sume mari [13—16]. În acest sens se remarcă o creștere substanțială a cheltuielilor de cercetare, dezvoltare, testare și desfacere. Astfel, în S.U.A. costurile de cercetare au crescut de la 1,196 mil. dolari în anul 1956 la peste 8 mil. dolari în anul 1976 după cum se vede în tabelul 2 [14], iar costul

Tabelul 2

EVOLUȚIA COSTURILOR DE CERCETARE PENTRU OBȚINEREA UNUI PESTICID [14]

Anul	1956	1964	1969	1974	1976
mil. dolari	1,196	2,918	4,06	7,4	>8
%	100	245	340	618	>668

mediu al unui produs nou, de la încetarea cercetării și pînă la obținerea acordului de desfacere din partea autorităților a crescut, după cum se prezintă în tabelul 3, de la 3,4 mil. dolari în anul 1967 la peste

Tabelul 3

EVOLUȚIA COSTULUI MEDIU AL UNUI PESTICID DE LA ÎNCHEIEREA CERCETĂRII ȘI PÎNĂ LA OBȚINEREA ACORDULUI DE DESFACERE [14]

Anul	1967	1970	1973	1976
mil. dolari	3,4	5,5	6,1	>8
%	100	162	180	>232

8 mil. dolari în anul 1976 [14]. Totodată se observă și o creștere a duratei de cercetare pentru un nou pesticid de la 60 de luni în anul 1967 la 97 de luni în anul 1975, după cum se ilustrează în tabelul 4 [14]. Din datele prezentate de Comitetul național al producătorilor de pesticide din S.U.A., în anul 1970 au fost cercetate și testate 7 430 de substanțe, din care doar unul s-a dovedit a fi activ. Cifra este cu 37% mai mare decît numărul compușilor studiați în anul 1967 [14]. Se apreciază că din 8—10 mii de produși cercetați și testați, doar unul poate trece toate probele, iar timpul de la terminarea cercetării și pînă la comercializare durează între 8 și 10 ani. Ca exemplu, se poate cita insecticidul Acephat (O,S-dimetil-acetilfosforamidotioat) realizat de firma Chevron-Chemie (S.U.A.) după 10 ani de cercetare, în care timp s-au cheltuit 20 mil. dolari [15].

Nu toate produsele lansate pe piață sînt viabile și uneori nu aduc beneficiile scontate. În general un pesticid are o viață relativ scurtă, în jur de 10 ani, fiind substituit cu produși noi, mult mai eficienți, selectivi și netoxici. În acest scop, în afara cercetărilor pentru sinteza unui nou produs, se asociază cercetărilor analitice, toxicologice, metabolice și factorii ecologici. O comparație între evoluția metodelor de testare se înfățișează în tabelul 4 [13]. Aceste

Tabelul 4

EVOLUȚIA DURATEI DE CERCETARE PENTRU UN NOU PESTICID [14]

Anul	1967	1970	1973	1975
Durata în luni	60	72	80	97
%	100	120	133	161

teste consumă mari fonduri, evaluate la circa 8 mil. dolari [14] și forță de muncă, iar durata de experimentare este de circa 9 ani.

Pentru obținerea de pesticide cît mai selective și cu toxicitate cît mai redusă pentru om, animale cu sînge cald și insecte folositoare, cercetătorii și-au îndreptat atenția spre găsirea unor mijloace biologice și specifice de combatere a dăunătorilor, a căror

pondere în ansamblul investigațiilor din acest domeniu a crescut substanțial [16—18].

Ca exemplu se pot cita cheltuielile de cercetare în 1976 alocate pentru pesticide de către firma Monsanto cifrate la 10,4 mil. dolari (2% din vînzări) și de 55 mil. dolari de către firma Ciba-Geigy (6% din vînzări).

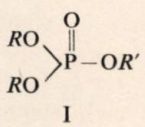
Din cauza legislațiilor din ce în ce mai exigente în ceea ce privesc pesticidele, costurile pentru cercetarea și comercializarea unui pesticid s-a dublat între 1969 și 1973 înregistrînd o rată anuală de 12,5%. Din cauza acestor costuri ridicate numai puține firme mai pot concura la realizarea unei cercetări. Multe firme au renunțat la cercetări sau au fuzionat [19].

În cele ce urmează se va face o trecere în revistă a principalelor tipuri de pesticide insistîndu-se asupra unor preocupări recente din acest domeniu.

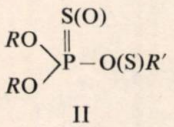
Insecticide

Dintre insecticidele utilizate frecvent în practică ponderea compușilor organofosforici este mai mare decît a celorlalte clase principale de insecticide. Acești compuși au o persistență redusă, descompunîndu-se relativ ușor în condițiile mediului ambiant, în plante, și mai ales în animalele cu sînge cald. Cu toate acestea unii metaboliți pot fi mai toxici decît substanțele de bază, din care provin și, din acest motiv, trebuie să se acorde o mare atenție testelor toxicologice și farmacologice.

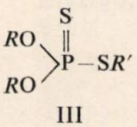
Majoritatea insecticidelor organofosforice sînt esteri (sau amide) ale acizilor fosforici (I), tiofosforici (II) și ditiofosforici (III):



I



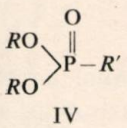
II



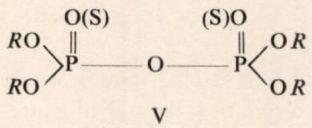
III

unde: $R = -CH_3, -C_2H_5$

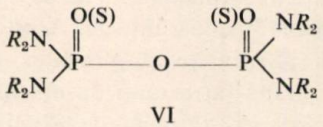
R' = radicali diferiți de compuși organici cît și compuși derivați de la acidul fosfonic (IV), pirofosforic și ditiopirofosforic (V) și amidelor lor (VI) [20].



IV



V

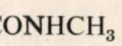


VI

unde: $R = -CH_3, -C_2H_5$

R' = radicali diferiți de compuși organici.

Carbamații, uretanii sau esterii acidului carbanic cu structura generală (VII):

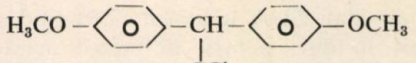


VII

unde: R = radicali diferiți de compuși organici în special aromatici fac parte dintre insecticidele moderne. Au toxicitate redusă și se descompun destul de repede în produse inofensive. Acest fapt exclude pericolul acumulării lor în cantități mari în organismul oamenilor și animalelor cît și al poluării mediului ambiant [16].

Carbamații s-au dovedit eficienți chiar împotriva insectelor, care au devenit rezistente la pesticidele organoclorurate.

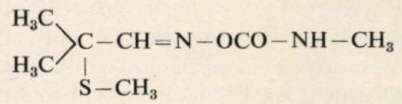
După unii specialiști multe insecticide organoclorurate, în special DDT-ul, pentaclornitrobenzenul, lindanul, dieldrinul, endrinul etc. ar fi teratogene și cancerigene pentru animalele cu sînge cald. În multe țări s-a renunțat la fabricarea acestor produse [16, 17, 21]. Pentru a se elimina efectele negative ale DDT-ului s-au propus unii anologi biodegradabili, ca, de exemplu, metoxiclorul (VIII):



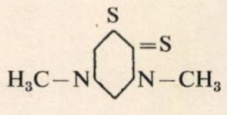
VIII

Pentru combaterea acarienilor fitofagi (Tetranychidae), a falșilor acarieni (Tennipalpidae) și a acarienilor de ristic (Eriophydae) cît și a altor specii de acarieni, insecte care fac parte din clasa păianjenilor, se folosesc substanțe numite acaricide. Acestea trebuie să fie selective pentru controlul păianjenilor și fără efect asupra altor clase de insecte, de exemplu albinele. Acaricidele distrug păianjenii în toate stadiile lor de dezvoltare.

O grupă importantă de dăunători ai plantelor o formează nematozii, care sînt viermi inelari de dimensiuni minuscule depășind foarte rar 1 mm. Cea mai mare parte a acestor paraziți trăiesc în sol și se fixează pe rădăcina plantelor formînd gale de 2—4 mm. Se hrănesc cu seva plantelor, ceea ce are ca efect dezvoltarea lentă a acestora, urmată de ofilire și uscare. În afară de acest efect de distrugere a plantelor, nematozii transmit unele viroze cu desensibilizarea plantelor rezistente la acțiunea anumitor bacterii și fungi. Deoarece controlul acestor paraziți este relativ diferit din cauza necunoașterii în întregime a dezvoltării acestora s-au propus utilizarea unor substanțe cu efect nematocid cum ar fi aldicarbul (N-metilcarbamatul-2-metil-2-metiltiopropionaldoximei) (IX) și dazometul (3,5-dimetil-1,3,5,2H-tetrahidrotiadiazină-2-tionă (X):



IX



X

În prezent atenția cercetătorilor este îndreptată spre obținerea unor noi tipuri de insecticide, mai puțin poluante, eficiente în cantități mici și care să permită un control științific al populației de insecte. Aceste

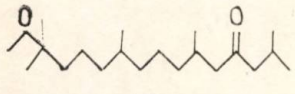
insecticide din „generația a treia" și-au dovedit eficacitatea, cu tot prețul lor destul de ridicat, într-o serie de cazuri.

În continuare se vor prezenta principalele categorii de insecticide din „generația a treia".

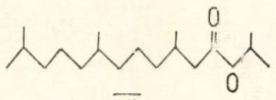
Insecticidele piretrinice sînt produșii naturali extrași din florile unei specii de crisanteme-Crysanthemum (Pyrethrum) cinerafolium sau sintetici (piretroizi). Acești compuși prezintă importanță deoarece sînt lipsiți de toxicitate pentru om și animalele cu sînge cald și nu dau rezistență la insectele asupra cărora acționează prin contact [16, 17, 22, 23].

Pe plan mondial se observă o orientare a cercetărilor pentru izolarea, identificarea și sinteza insecticidelor hormonale sau a analogilor, care permit controlul și deci dereglarea dezvoltării insectelor. După părerea specialiștilor acestea au cea mai mare perspectivă. În acest sens trebuie arătat că firma Zoecon Corporation din SUA a alocat, începînd din anul 1968, mari fonduri pentru obținerea acestor compuși [16].

Printre aceste substanțe hormonale cu proprietăți insecticide din „generația a treia" figurează hormonii celulelor neurosecretatoare (Brain hormone) sau hormonii de activare, care stimulează elaborarea hormonului de metamorfoză (protoracotropic), o proteină ce participă la toate fazele transformării (ou, larvă, pupă, adult) [18, 24]. Un alt hormon, Ecdisonul (hormonul morfogenetic, Molting hormone) secretat de glandele ecdisale sau protoracice permite insectelor să se dezvolte și participă la toate fazele de transformare. Secreția acestui hormon este stimulată de hormonul celulelor neurosecretatoare [24]. Hormonul juvenil secretat de două mici glande endocrine numite „Corpora allata" acționează numai în fazele de dezvoltare, care au loc fără metamorfoză (funcție morfogenetică). Hormonul juvenil menține caracteristicile juvenile (larvale) ale insectei. În acest stadiu glandele produc hormonul juvenil și controlează cantitățile de hormon ce intră în circuitul sanguin al insectei. Dacă concentrația hormonului juvenil din circuitul sanguin este mare insecta poate rămîne din punct de vedere sexual imatură. Prin tratarea pupei unei insecte cu hormon juvenil se oprește transformarea acesteia în adult sau se obțin indivizi incomplet dezvoltați, ce nu pot supraviețui. În timpul formării insectei adulte hormonul juvenil are alte funcții cum ar fi, controlul dezvoltării sexuale, formarea atractanților sexuali, capacitatea de reproducere și maturarea ouălelor, din care se vor naște insecte [21]. Dintre analogii sintetici de hormoni juvenil, care se folosesc curent în practică se menționează produsele Altoxid SR-10 (Eptocon ZR-515, izopropil-11-metoxi-3,7,11-trimetildodeca-2,4-dienoat) (XI) și Entocon ZR-512 (etil-3,7,11-trimetildodeca-2,4-dienoat) (XII) [16, 17, 24, 25]:



XI



XII

Produsul Altoxid SR-10 este depus pe o matrice (suport) de formă microsferică cu diametrul de 1 micron confecționată dintr-un polimer cu scopul de a fi puse în libertate lent și uniform. Produsele nu sînt fitotoxice.

Feromonele (feromonii) sînt substanțe chimice, eliberate de glandele endocrine ale insectelor, în doze mici, care determină la ceilalți indivizi din aceeași specie evoluția sexuală sau comportamentul.

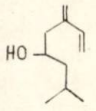
Se cunosc mai multe tipuri de feromoni ca:

— Feromonii de alarmă care avertizează insectele de existența unui pericol. Ei provoacă astfel „fuga" colectivă a păduchilor de frunze și a furnicilor.

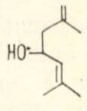
— Feromonii de agregare provoacă la insecte adunarea pentru luptă sau emigrație.

— Feromonii sexuali — atrag masculii spre femele pentru a copula [26].

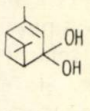
Din excrementele gîndacului californian — *Ips confusus* s-au izolat trei feromoni cu structură terpenică (XIII—XV) cu rol atractant pentru femelă (20):



XIII

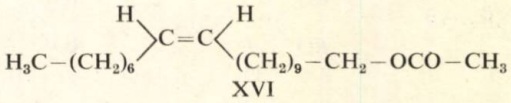


XIV

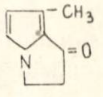


XV

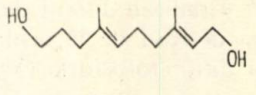
iar din secreția fluturelui de Trinidad — *Lycorea ceres* s-au izolat și identificat un ester (acetatul 11-*cis*-octadecen-1-olul) (XVI), o cetonă (XVII) și un diol (XVIII):



XVI



XVII

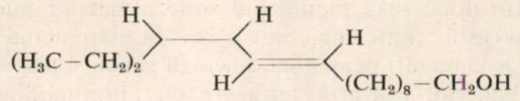


XVIII

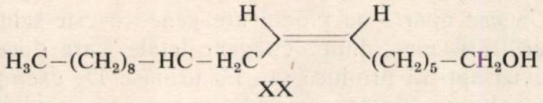
O altă metodă, care permite controlul insectelor fără ca plantele să fie afectate, se bazează pe utilizarea substanțelor atractante. Aceste substanțe reprezintă „capcane" pentru insecte. Acești compuși cu chemotropism pozitiv au proprietatea de a atrage insectele spre hrană (atractanți de nutriție sau apetisanți), spre parteneri (atractanți sexuali), sau de a stimula depunerea de ouă. Dintre substanțele apetisante fac parte acizii genisic, clorogenic, cafeic, galic, uronic, rezorcilic etc. Atractanții sexuali sînt mult mai eficienți decît cei de nutriție.

Atractanții pot fi naturali (produși de insecte și plante) sau obținuți prin sinteză. Printre atractanții naturali din insecte se numără atractantul sexual al fluturelui de mătasă, Bombykolul (10-*trans*-12-*cis*-hexadien-1-ol) (XIX), atractantul fluturelui de noapte, Glyptolul [(+)-10-acetoxi-7-*cis*-hexadecen-1-ol] (XX)

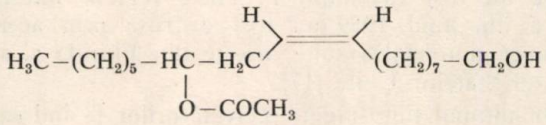
și atractantul fluturelui stejarului (12-acetoxi-9-*cis*-octadecen-1-ol) (XXI) (29).



XIX

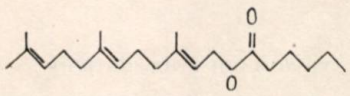


XX

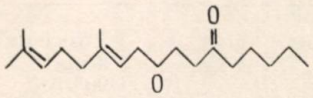


XXI

În secreţiile volatile ale unor albine mascul s-au identificat unii atractanţi ca hexanoatul de all-*trans*-farnesil (XXII) şi octanoatul de geranil (XXIII) (27):

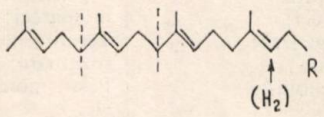


XXII



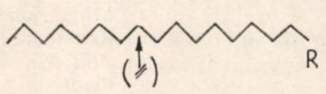
XXIII

Din glandele labiale ale unor bondari s-au izolat atractanţi cu structură izoprenoidă (XXIV) sau alifatică (XXV) (27):



XXIV

unde: $R = -OH; \; -OCOCH_3$

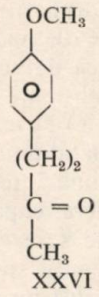


$C_{10}—C_{20}$

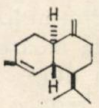
unde: $R = -OH; \; -OCOCH_3;$

$-COO-C_2H_5; \; -CHO; \; -CH_3$

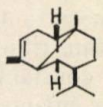
Din plante s-au izolat şi identificat mai multe substanţe cu proprietăţi atractante. De asemenea, s-au obţinut analogii sintetici cum ar fi anisil-acetona (XXVI) şi sesquiterpenii izomeri (+) γ-cadinenul (XXVII) şi (—) α-copaenul (XXVIII) [27]:



XXVI



XXVII

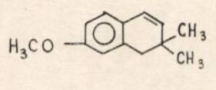


XXVIII

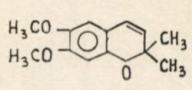
Deşi aceşti compuşi nu au fost introduşi pe scară largă în combaterea unor insecte, importanţa lor nu trebuie neglijată într-un viitor nu prea îndepărtat, agricultura recurgînd la sisteme mixte pentru controlul insectelor. Astfel, atractanţii pot fi utilizaţi, împreună cu unul din hormonii insectelor, pentru atragerea acestora într-o zonă restrînsă (momeală), unde sînt distruse cu o cantitate mică dintr-un insecticid convenţional. În afara faptului că se protejează mediul ambiant se realizează şi importante economii prin folosirea de cantităţi mici de pesticide. În S.U.A. s-a aprobat utilizarea unui produs format dintr-un atractant sexual pentru musca domestică, zahăr şi un insecticid carbamic utilizat pentru distrugerea acestor insecte din abatoare [17].

Atractanţii sînt indicaţi pentru distrugerea insectelor din silozuri, depozite de alimente, abatoare etc. Cercetările din acest domeniu sînt îndreptate spre descoperirea unor atractanţi şi metode capabile să ducă la distrugerea simultană a tuturor dăunătorilor din depozite, cum ar fi de exemplu substanţele olfactive alimentare. Aceşti atractanţi excită nu numai apetitul gîndacilor şi moliilor dar şi al larvelor, avînd totodată şi un efect larvicid.

Din extractul plantei ornamentale Ageratum-hanstanianum s-au izolat doi compuşi, 7-metoxi-2,2-dimetilcromanul (XXIX) şi 6,7-dimetoxi-2,2-dimetilcromenul (XXX):



XXIX



XXX

Aceste substanţe se pot obţine şi prin sinteză. Au activitate antihormonală (antiallotropică) asupra nimfelor de molii. Din cauză că aceste substanţe provoacă metamorfoza rapidă prin stimularea feromonilor de sex şi diapauzelor de larve (stadiul de anulare sau reducere a metabolismului unei insecte) au fost numite precocene, respectiv precocena 1 şi precocena II. Precocena 1 este mai activă decît precocena II. Aceste precocene provoacă o metamorfoză rapidă a larvelor. Astfel, nimfele de molii se dezvoltă normal, dar după 3—4 generaţii se obţin adulţi degeneraţi (de talie mică) [28].

În ultimii ani s-au experimentat substanţe, care au proprietatea de a împiedica hrănirea insectelor (substanţe antifeeding) cum ar fi, de exemplu, hidroxidul şi acetatul de trifenil-zinc şi hidroxidul de triclorhexil-zinc [23].

O altă metodă de combatere a insectelor constă în provocarea sterilității la indivizii adulți. Acest fenomen se poate realiza cu ajutorul metodelor fizice ca iradierea cu raze X, raze $\gamma(^{60}Co)$, microunde cu efect larvicid [29] sau prin utilizarea de substanțe chemosterilizante. Prin utilizarea de substanțe chemosterilizante ritmul de moarte (dispariție) al insectelor rămîne constant, în timp ce ritmul natalității scade. Cu alte cuvinte se reduce sau se elimină temporar sau permanent, imediat sau cu întîrziere, capacitatea de reproducere la unul sau la ambele sexe ale unei populații entomologice. Chemosterilizanții spre deosebire de insecticidele propriu-zise nu distrug imediat insectele ci acționează asupra gonadelor uneia dintre sexe sau asupra ambelor sexe ducînd la sterilitatea acestora [30].

Dintre chemosterilizanți fac parte [20, 23, 31]:

— agenții de alchilare, care acționează asupra ambelor sexe prin înlocuirea hidrogenului mobil din acizii nucleici cu un radical alchil;

— substanțele antimitotice care acționează asupra celulelor sexuale blocînd sau întîrziind dezvoltarea acestora. Printre acești chemosterilizanți se numără unii derivați ai azotiperitei și etileniminei, esteri ai acidului metasulfonic etc.;

— antimetabolitici care acționează asupra uneia dintre două sexe modificînd sinteza acizilor nucleici.

Această tehnică de control este de mare actualitate. Se fac cercetări pentru modificarea genetică a speciilor de dăunători atît prin sterilizare, cît și prin modificarea altor funcții în vederea împiedicării perpetuării unor specii de insecte.

Un caz aparte de modificare genetică este tehnica „sterilizării masculilor" cu gene letale, care duce la indivizi apți să producă sau nu urmași. De exemplu, s-au obținut țînțari masculi cu sperma neviabilă, care au fost răspîndiți în unele regiuni infestate. Încă din anul 1959 au fost distruse prin această tehnică autoletală multe insecte din Florida și sud-vestul Statelor Unite [17].

În ultimul timp atenția cercetătorilor se îndreaptă spre obținerea așa-numitelor „insecticide vii", bacterii, fungi (mucegaiuri), protozoare și nematode parazite pentru combaterea dăunătorilor, care permit un control ecologic fără poluarea mediului ambiant. Insecticide bacteriene ca Turinginul, și Turintoxul,

Tabelul 5

EVOLUȚIA METODELOR DE TESTARE PENTRU APRECIEREA EFICACITĂȚII UNUI PESTICID

	1956	1960	1970	1971—1980
Probe toxicologice	Toxicitate acută: 30—90 zile: șoareci	Toxicitate acută: 90 zile: șoareci 90 zile: cîini 2 ani: șoareci 1 an: cîini	Toxicitate acută: 90 zile: șoareci 90 zile: cîini 2 ani: șoareci 2 ani: cîini Reproducere: 3 generații la șoareci; Teratogeneză: rozătoare; Pești, moluște etc. Păsări	Toxicitate acută: 90 zile: șoareci 90 zile: cîini 2 ani: șoareci 2 ani: cîini Reproducere: 3 generații la șoareci; Teratogeneză: rozătoare; Pești, moluște etc. Păsări Carcinogeneză 2 ani Hamster Primate Om Mutageneză
Probe de metabolism	—	Animale	Hamster și/sau cîini; Plante	Rozătoare și/sau cîini; Plante; Om
Analize	Cereale, 1 p.p.m.*	Cereale 0,1 p.p.m.** Carne 0,1 p.p.m. Lapte 0,006—0,06 p.p.m.	Cereale 0,01—0,05 p.p.m. Carne 0,1 p.p.m. Lapte 0,006—0,05 p.p.m.	Cereale 0,01—0,05 p.p.m.** Carne 0,1 p.p.m. Lapte 0,006—0,05 p.p.m.
Factori ecologici	—	—	Mediul înconjurător Stabilitatea Deplasarea Spectrul*** Acumularea	Mediul înconjurător Stabilitatea Deplasarea Spectrul*** Acumularea

* — numai pesticidele
** — pesticide și metaboliți toxici
*** — numărul de specii afectate; specificitatea sau gradul de răspîndire a substanței toxice.

produse deja pe cale industrială, se obţin din diverse tulpini de Bacillus thuringienshis şi sînt utilizate în special pentru combaterea larvelor de lepidoptere acţionînd prin sporulaţie în interiorul insectei.

De asemenea, se întreprind cercetări pentru izolarea şi utilizarea unor viruşi polihidrozici (PHV_s) în combaterea unor lepidoptere din genul Spidoptera cît şi a unor viruşi pentru controlul unor larve de lepidoptere, în special, din genul Heliothis. Două tipuri de insecticide virotice au fost deja comercializate de firma americană „International Minerals & Chemical and Nutrilite" sub denumirea de „Viron" şi „VH_2".

Insecticidele virotice la testele pe teren au demonstrat o activitate mai bună decît produsele „convenţionale".

Unele tulpini de fungi pot fi utilizate ca insecticide vii. Astfel unii fungi au o acţiune larvicidă pentru larvele de ţînţari. Cei mai buni fungi, dintre cei studiaţi, s-au dovedit a fi cei din genul Coelonyces.

Cercetătorii studiază, de asemenea, acţiunea diferitelor protozoare şi nematode parazite cu efecte biologice, care pot controla procesul de dezvoltare a insectelor.

Controlul ecologic al dăunătorilor include introducerea intenţionată a prădătorilor naturali ai dăunătorilor în vederea limitării acestora. Experimentările cu un număr foarte mare de astfel de pesticide vii au dus la rezultate bune. Numai în S.U.A. s-au introdus în cursul anilor trecuţi peste 20 de specii pentru combaterea unor dăunători.

În acest domeniu, statistic, ritmul mediu de introducere a unor specii capabile să limiteze dezvoltarea unui dăunător este de 1,4 specii pe an [17].

Tehnica utilizării insecticidelor vii şi a prădătorilor naturali a depăşit, în unele cazuri, stadiul experimental şi nu este exclus ca într-un viitor nu prea îndepărtat să se asiste la apariţia unor noi insecticide din generaţia a treia, care să substituie treptat compuşii „convenţionali" utilizaţi în prezent.

O altă categorie de substanţă care au acţiune asupra insectelor sînt repelenţii (substanţe insectifuge sau repulsive), care determină un chemiotropism negativ. Aceste substanţe îndepărtează dăunătorii fie prin mirosul neplăcut, pe care îl degajă, fie prin gustul neplăcut. Nu sînt în mod obligatoriu toxici pentru insecte. Cele mai importante aplicaţii ale acestor substanţe sînt în igienă şi zootehnie. Se utilizează prin aplicarea directă pe piele sau prin impregnarea îmbrăcăminţii sau a diferitelor materiale [16]. Pentru prelungirea duratei de acţiune a repelenţilor se folosesc folii confecţionate dintr-un material termoplastic şi rezistent. Împotriva moliilor s-au propus introducerea acestora în timpul fabricării sau spălării ţesăturilor [14].

Geneticienii studiază realizarea unor varietăţi de cereale rezistente genetic la unii dăunători.

Obţinerea unor varietăţi de cereale rezistente la unele insecte, la fungi, la nematode etc. este o preocupare mai veche a geneticienilor. Numai în S.U.A. se estimează, după unele date recente [17], că 75% din speciile de cereale cultivate sînt rezistente, la una sau mai multe maladii. În ultimii ani s-au obţinut mai multe varietăţi de cereale rezistente la una sau mai multe maladii sau la diverse insecte. Astfel de cereale rezistente la dăunători au fost obţinute şi selecţionate în multe centre de cercetare.

Pesticidele utilizate frecvent pentru combaterea insectelor şi acarienilor se folosesc rareori ca atare. În majoritatea cazurilor se condiţionează sub formule tradiţionale de aplicare: soluţie, praf, pulberi umectabile, aerosoli, momeli etc. Din anul 1972 au apărut forme moderne de condiţionare a acestor antidăunători în amestec cu polimerii sau sub formă de microcapsule.

Specialiştii studiază obţinerea unor forme de aplicare a unor produse formate din amestecuri de insecticide cu efect sinergetic. Problema este de mare importanţă cunoscîndu-se faptul că foarte multe pesticide dau după un timp rezistenţă la insecte. În acest scop se studiază sistematic procesele de metabolizare a insectelor în vederea selectării unor substanţe active, care să formeze reacţiile principale fundamentale de detoxicaţie şi a selecta substanţe sinergetice mai active. Dintre aceste substanţe rezultate bune au dat unii fosfaţi şi carbamaţi ai metilen-dioxilfenil derivaţilor (lipsiţi de acţiune insecticidă), care s-au dovedit sinergetici pentru compuşii organofosforici şi carbamaţi, precum şi a altor produşi ce potenţează acţiunea carbamaţilor. Pentru insecticidele piretrinice s-au propus ca produse sinergetice derivaţi de O-alchil (sau alchenil)-O-alchilaril (sau aralchil)-fosfonaţi şi di-alchinilaril (sau arilalchil)-fosfonaţi [16].

Din totalul de pesticide preconizate a se realiza pe plan mondial, insecticidele se vor situa pe locul doi după erbicide cu o pondere de 33% din totalul desfacerilor cu o valoare de 2,45 mrd. dolari (calculat la cursul dolarului din 1975 [32].

Bibliografie

1. * * * Chimia BASF în slujba agriculturii.
2. * * * Produits agricoles — projections pour 1975 et 1985, vol. I—II, FAO 1970.
3. FLORESCU, M. Tendinţe în dezvoltarea industriei chimice, Ed. tehnică, Bucureşti, 1977.
4. COCIAŞU, C. A. şi HALUNGA, E., Tendinţe noi în fabricarea pesticidelor. Informare selectivă, Oficiul de informare pentru industria chimică, sept. 1977, p. 1.
5. SIŢKOVA, A. P., ELIZAROVA, O. N. şi RIAZANOVA, R. A. Ghighenia i Sanitaria 35, nr. 11, 1970, p. 7.
6. ORLOVSKI, A. Revue de la Protection nr. 140, 1970, p. 159.
7. POPA, C. şi DRIMUŞ, R. Chimia produselor fitofarmaceutice, Ed. Tehnică, 1962.
8. MILNES, H. M., Nature, 232, nr. 5310, 1971, p. 395.
9. NGUIEN, MM N, şi B. Hm-HOI, DO-PHNOC-HIEN Compt. Rend. nr. 272, 1971, p. 1447.
10. COUSTENEY, K. D., Science, nr. 168, 1970, p. 864.
11. CANONICA, L., Chimica e Industria 59, nr. 2, 1977, p. 87.
12. CARSON, R. Silent Spring, Ed. Houghton, Griffin Company, Boston, 1972.
13. * * * Manuf. Chem. and Aerosol News, 41, nr. 3, 1970, p. 17.
14. BLAIR, E. H., Kemia — Kemi, 1, nr. 9, 1974, p. 577.
15. * * * Revista de chimie 28, nr. 6, 1977, p. 589.
16. * * * Antidăunători pentru uz casnic, Informare ICE, Petrol-export-Marketing, 1976.
17. QUELLETTE, H. P. şi KING, J. J. Chem. Week, 118, nr. 25, 1976, p. 27.
18. JOHNSON, O. Chemical Week 109, nr. 25, 1972, p. 34.
19. * * * Eur. Chem-News 8 iul. 1977, p. 25; Chem. Ind. nr. 9, 1977, p. 488.
20. AVRAM, M. Antidăunători. Ed. Acad. R.S.R., 1974.
21. * * * Europ. Chem-News, nr. 739, iunie 1976, p. 46.
22. STAICU, S., Studii şi cercetări de chimie 21, nr. 4, 1973, p. 381.
23. SEARLE, R. J. G., KIRBI, P. şi TEN HAKEN, P. Chem. Ztg., 97, nr. 8, 1973, p. 417.
24. MELTZER, L. Y. Hormonal and Attractant Pesticide Technology, Neyes Data Corporation, 1971.
25. * * * Brevet S.U.A. 3818.045; brevet S.U.A. 3865,874 Zoecon Corporation.
26. * * * Nouvelle Agence de Presse, 2 sept. 1974.
27. KULLENBERG, B. şi BERGSTROM, G. Endeavour, 34, nr. 122, 1975, p. 59.
28. * * * Chem. Eng. News 54, nr. 16, 1976, p. 19.
29. LINDANER, G. A., LIM, L. M., SKEWES, G. W. şi ROSENBAUM, F. J., I.E.E.E. Transaction on Microwawe Theory and Technique, MTT 22, nr. 8, 1974, p. 790.
30. BAICU, T. şi ALECSANDRI, V. AL. Îndrumător pentru folosirea pesticidelor. Ed. Ceres, Bucureşti, 1973.
31. BULÎGHINSKAIA, M. A. şi VRANSKIN, M. D. Uspehi himii 34, nr. 11, 1970, p. 20.
32. * * * Chem. Age nr. 2966, 1976, p. 11.

* * *

IOAN GHEJAN
CONSTANTIN DUMITRU

Unele aspecte privind utilizarea toluenului ca desorbent pentru separarea *p*-xilenului prin adsorbție

D.C. 547.533 : 547.543.2 : 66.071.7

An experimental study has been performed regarding the *p*-xylene separation from a C_8 aromatics mixture using a selective adsorption-desorbtion technique. The toluene obtained in the cat-reforming process was used as a desorbent. The influence of some parameters on the toluene performances as a desorbtion agent has been examined. The data obtained clearly show some characteristics of toluene when used for such a purpose.

Separarea *p*-xilenului prin cristalizare la temperaturi joase, este un proces costisitor, iar randamentul de extracție nu depășește în general 65% din cauza formării de eutectice între unele hidrocarburi aromatice C_8, care duc deci la scăderea purității *p*-xilenului separat [1].

Relativ recenta elaborare a unor procese, folosind tehnici de adsorbție-desorbție selectivă [2, 3] a deschis perspective noi tehnologiei de separare a *p*-xilenului de puritate ridicată, necesar industriei de sinteză.

Procedeul de separare prin adsorbție-desorbție selectivă apare în prezent cel mai atrăgător atît prin tehnica separării, cît și prin randamentul extracției și puritatea *p*-xilenului obținut. Astfel, se obține curent *p*-xilen de puritate 99,4—99,6%, la randamente de extracție de peste 95% [4, 5].

Tehnica separării este similară celei cromatografice în sistemul lichid—solid. Acțiunea sorbentului folosit în acest caz este mai complexă ca la separarea *n*-parafinelor de *i*-parafine, pe baza diferențelor între diametrele critice moleculare [6, 7]. Procesul de separare este strîns dependent atît de natura chimică și fizico-structurală a sorbentului, cît și de proprietățile speciilor de separat și ale desorbentului utilizat [8].

Date, privind separarea *p*-xilenului prin această tehnică, s-au publicat foarte puțin, deși procesul este industrializat cu foarte bune rezultate [9].

S-a arătat că pot fi utilizați fie desorbenți mai ușori, fie mai grei decît componenții de separat. Ca desorbent ușor se menționează și toluenul [4, 10] dar nu sînt disponibile date asupra caracteristicilor lui de utilizare. Abundența în care se găsește toluenul în fluxurile aromatice din rafinării, cît și accesibilitatea separării lui justifică recomandarea lui ca desorbent pentru separarea *p*-xilenului din amestecuri de aromatice C_8.

Partea experimentală

S-a urmărit obținerea unor informații privind comportarea toluenului ca agent de desorbție în procesul de separare a *p*-xilenului, folosind un sorbent solid.

Materia primă folosită a fost un concentrat xilenic obișnuit, obținut în prelucrarea fluxurilor aromatice din rafinărie, avînd următoarea compoziție:

	% gr.
etilbenzen	14,5
o-xilen	8,3
m-xilen	63,3
p-xilen	13,9
	100,0

Sorbentul utilizat, a fost un alumino-silicat cristalin avînd o granulație medie ~1 mm. Unele din caracteristicile sale de utilizare au fost următoarele:

— Spații intergranulare 61% *
— Volumul real al granulelor 25%
— Volumul de lichid reținut de granule (pentru umectare și în pori)14% **
— Densitatea în vrac 0,7 g/cm³
— Suprafața specifică 280 m²/g
— Porozitate 55%
— Volumul porilor între 0—300 Å de 0,25 cm³/g.

Desorbentul utilizat a fost toluenul tehnic, obținut prin reformare catalitică, corespunzînd normelor de calitate STAS 62—71.

Aparatura și modul de lucru

Studiul privind comportarea toluenului ca agent de desorbție s-a efectuat prin metoda dinamică.

Aparatura folosită este prezentată în figura 1 și constă în principiu dintr-o coloană de adsorbție-desorbție, termostatată, cu posibilitatea de alimentare succesivă cu materie primă și desorbent.

Două pompe dozatoare, de precizie, au permis o bună reproductibilitate a datelor obținute.

---

* Obținut prin evacuarea lichidului intergranular, la compoziția de echilibru, folosindu-se fracțiunea aromatică C_8 (materia primă).

** Obținut la desorbția prin încălzire a sorbentului, după evacuarea lichidului intergranular, aflat la compoziția de echilibru.

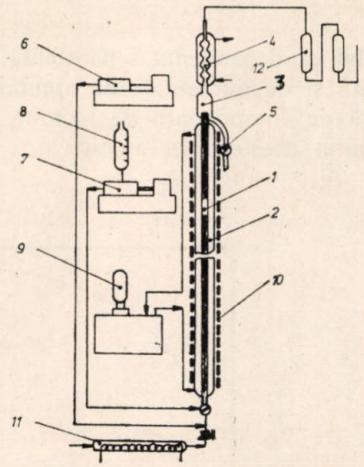


Fig. 1 Aparatura utilizată pentru studiul separării *p*-xilenului din fracțiunea aromatică C_8:

1 — coloană de sorbent; *2* — manta termostatată; *3* — spațiu de deversare efluent coloană; *4* — condensator; *5* — tub colector probe; *6* — pompă dozatoare materie primă; *7* — pompă dozatoare desorbent; *8* — vas desorbent; *9* — termostat; *10* — încălzitor electric; *11* — încălzitor gaz activare sorbent; *12* — uscătoare.

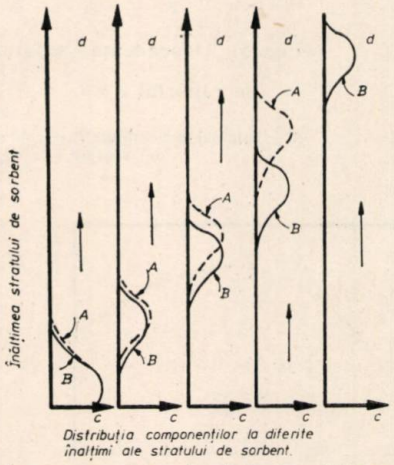


Fig. 2 Separarea prin adsorbție-desorbție selectivă:

A — componentul slab adsorbit; *B* — componentul puternic adsorbit; d — eluentul (desorbentul); c — concentrație.

Modul de lucru a fost similar cu cel folosit în cromatografia preparativă. S-a introdus o cantitate mică de materie primă, cu pompa dozatoare, care s-a adsorbit imediat la intrarea în coloană.

Cu cealaltă pompă dozatoare s-a început apoi eluția cu toluen, folosit ca desorbent, urmărindu-se compoziția efluentului de la cealaltă extremitate a coloanei prin analiza cromatografică a 15—20 probe colectate la ieșirea din coloană, pentru fiecare determinare.

Introducerea materiei prime în coloana cu sorbent s-a făcut după ce în prealabil s-a introdus toluen, pînă la completa ocupare a spațiilor intergranulare.

Înălțimea coloanei a fost de 1 m, iar diametrul de numai 10 mm. ceea ce, în conformitate cu datele din literatură [9], a permis să se considere curgerea de tip piston, neglijîndu-se gradientul de concentrație radial sau amestecările axiale.

Principiul de urmărire a separabilității *p*-xilenului din amestecul său cu celelalte hidrocarburi aromatice C_8, este arătat în figura 2.

Modul de lucru mai sus arătat a dus la obținerea de rezultate în regim dinamic, erorile constatate prin integrarea curbelor de eluție au fost de maximum $\pm 15\%$ față de volumul probei de separat. Nu s-a urmărit separarea completă a componenților aromatici C_8, ci numai o departajare parțială a zonelor de distribuție a componenților C_8 în lungul coloanei, sub acțiunea eluentului folosit.

Interpretarea rezultatelor obținute

Pentru prezentarea rezultatelor s-au efectuat numeroase diagrame de distribuție a aromaticelor C_8 în efluentul coloanei, în funcție de timpul de eluție și condițiile de lucru [11].

În figura 3 se dă un exemplu tipic de alcătuire a acestor diagrame, care au furnizat apoi datele necesare corelării parametrilor de bază ai procesului.

Din examinarea curbelor de distribuție a componenților aromatici C_8, în funcție de timpul de eluție, care prezintă aceeași alură pentru toate experiențele efectuate, se constată că întregul domeniu de separare poate fi împărțit în două plaje: una, în fruntea efluentului, conținînd în special etilbenzen, *m*-xilen și *o*-xilen, iar cealaltă mai bogată în *p*-xilen, coada plajei conținînd aproape în exclusivitate *p*-xilen.

Cu cît ponderea plajei conținînd numai *p*-xilenul este mai mare, cu atît separarea acestuia s-a făcut mai bine.

Pentru a exprima mai eficient acest lucru s-a introdus în comentarea rezultatelor experimentale noțiunea de „separabilitate" (*s*) reprezentînd procentul gravimetric de *p*-xilen raportat la conținutul său din materia primă, ce poate fi separat din coloană, în condițiile date, fără a fi contaminat cu celelalte hidrocarburi aromatice C_8, din amestecul inițial (materia primă).

Influența temperaturii

În figura 4 se prezintă efectul temperaturii de lucru asupra separabilității *p*-xilenului, menținîndu-se constante celelalte condiții de lucru.

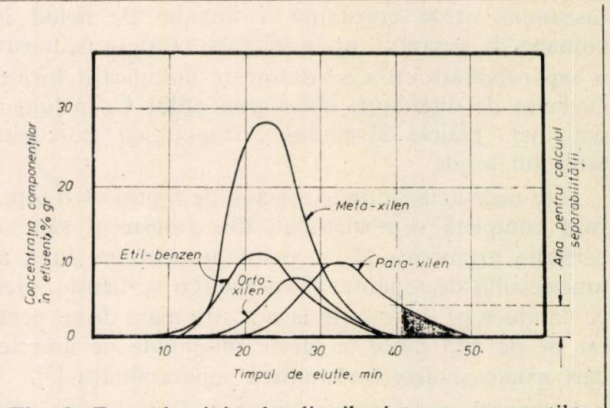


Fig. 3. Exemplu tipic de distribuție a componenților aromatici C_8 în efluent.

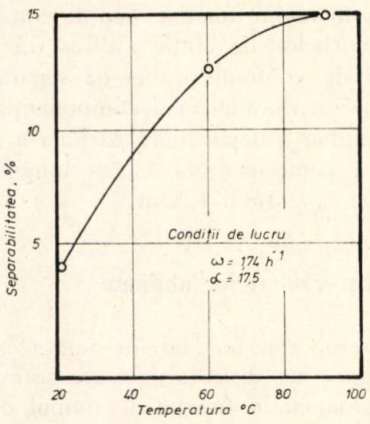


Fig. 4. Influența temperaturii asupra separabilității *p*-xilenului.

Examinînd datele din figura 4 se constată că separabilitatea se ameliorează cu creşterea temperaturii, efectul fiind mai important la temperaturi mai coborîte.

Din alura curbei se poate trage concluzia că, în cazul folosirii toluenului ca desorbent, creşterea temperaturii de lucru peste 100°C nu mai prezintă avantaje evidente de selectivitate în procesul de separare.

Influența raportului: volum sorbent/volum materie primă, (α)

Este de aşteptat ca o creştere a proporţiei sorbentului faţă de materia primă de separat să îmbunătăţească separabilitatea. În figura 5 se observă că acest lucru se confirmă, separabilitatea ameliorîndu-se substanţial cu acest raport, pînă la valori de circa 60/l. Peste această valoare, separabilitatea prezintă un ritm lent de creştere în condiţiile experimentale considerate în lucrare.

Acest aspect este important în problemele de proiectare, oferind indicaţii asupra zestrei de sorbent a coloanei de separare.

Ţinînd seama de faptul că pentru oricare valoare a lui α, la o coloană de dimensiuni date, menţinerea constantă a vitezei volumare (ω) a desorbentului înseamnă viteză constantă a fluxului de lichid în coloana de separare, urmează că o creştere nelineară a separabilităţii cu α se datoreşte modificării formei curbelor de distribuţie a componenţilor C_8 în lungul coloanei, plajele lărgindu-se treptat cu parcursul stratului solid.

Este necesar a se ţine seama şi de faptul că o separare completă a *p*-xilenului, din amestecul său cu celelalte aromatice C_8, necesită un parcurs lung al amestecului de separat, în contact cu sorbentul, ceea ce conduce pe de o parte la o zestre mare de sorbent, iar pe de altă parte la efecte însemnate de amestecări axiale şi deci înrăutăţirea separabilităţii [3].

Industrial, acest inconvenient a fost depăşit prin elaborarea unei tehnologii care simulează separarea cu strat mobil de sorbent, printr-un dispozitiv special, ce dirijează automat fluxurile în coloana de separare [4, 9, 10].

Este posibil ca dependenţa separabilităţii de α să fie influenţată şi de diferenţele de afinitate ale sorbentului faţă de componenţii de separat, în funcţie de concentraţia acestora în amestec.

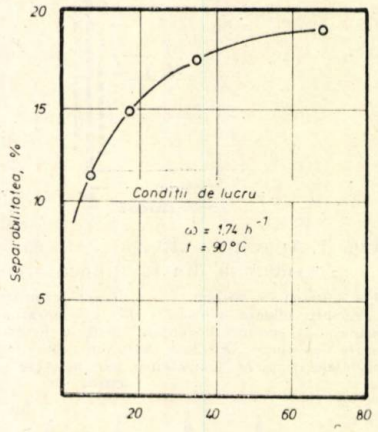


Fig. 5. Dependenţa separabilităţii de raportul «α». $\alpha = \frac{S}{F}$

S — volumul sorbentului; F — volumul şarjei de separare

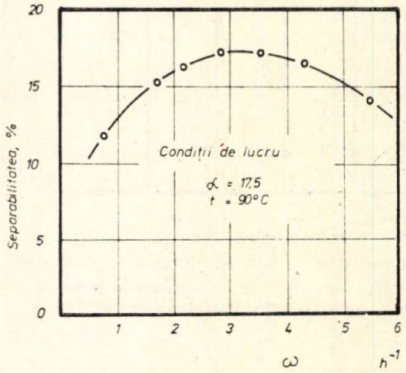


Fig. 6. Influenţa vitezei volumare «ω» asupra separabilităţii.

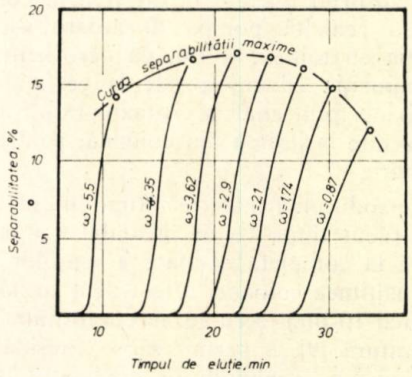


Fig. 7. Efectul timpului de eluţie asupra separabilităţii cu variaţia vitezei volumare a desorbentului.

Efectul vitezei volumare a desorbentului (ω)

S-a lucrat cu viteze volumare ale desorbentului între 0,85 și 5,5 h^{-1}, rezultatele fiind prezentate în figura 6.

Se constată că variația vitezei volumare a toluenului desorbent are un efect neobișnuit asupra separabilității prezentînd un maxim la $\omega \simeq 3$. Alura descendentă a curbei la valori mari a vitezei volumare se poate explica prin extinderea plajelor componenților aromatici C_8 și deci printr-o suprapunere mai accentuată a acestora. Separabilitatea, chiar mai slabă la viteze volumare mici, ar putea fi atribuită faptului că, la viteze mici de deplasare a fluxului lichid, chiar și componenții care se adsorb mai încet ajung, probabil, în concentrație mai mare pe suprafața sorbentului și deci selectivitatea adsorbției descrește. Pe de altă parte, sorbentul intră în categoria sitelor moleculare cu pori mari, astfel încît accesul în pori nu este discriminatoriu, pentru hidrocarburile aromatice C_8 ca în cazul separării parafinelor normale de cele ramificate, pe site moleculare de tip A.

Din acest punct de vedere situația este asemănătoare cu cea prezentată de ecuația lui van Deemter, cu corecțiile aduse de Sie și Rijnders, privitor la dependența înălțimii talerului de viteza fazei mobile la separările cromatografice [12].

Un alt mod de a urmări efectul vitezei volumare al desorbentului este și cel prezentat în figura 7.

Se constată că timpul pentru eluția *p*-xilenului din coloană scade cu creșterea vitezei volumare a desorbentului, dar intervalul de timp cît *p*-xilenul se eluează, liber de celelalte hidrocarburi aromatice C_8 este practic proporțional cu durata eluției din momentul apariției *p*-xilenului în efluent.

Acest aspect prezintă interes la elaborarea sistemului de prelevare a soluției de *p*-xilen desorbit din coloanele industriale, sub aspectul frecvenței schimbării fluxurilor în dispozitivul de dirijare a procesului de separare.

Concluzii

S-a studiat comportarea toluenului ca agent de desorbție pentru separarea *p*-xilenului din amestecul său cu celelalte hidrocarburi aromatice C_8.

Aparatura elaborată special în acest scop, a permis urmărirea influenței unora dintre parametri de bază ai procesului, ca: viteza volumară a desorbentului, temperatura, raportul sorbent/materie primă.

S-a stabilit că toluenul poate fi utilizat ca atare drept agent de desorbție, la temperaturi de circa 100°C, viteze volumare de 3—4, iar raportul între volumul sorbentului și volumul șarjei de separat de minimum 50/l pentru o bună separabilitate a *p*-xilenului.

Bibliografie

1. SULCINĂ M. și GRIGORESCU D. Izomerizarea hidrocarburilor parafinice și aromatice. Editat de Centrul de documentare al M.I.Ch., 1969.
2. * * * Chemical Economy & Engineering Review, 3, nr. 6, iunie, 1971.
3. BROUGHTON, D. B., NEUZIL, R. W. ș.a. Chemical Engineering Progress, vol. 66, nr. 9, sep. 1970.
4. ADAMS, F. H.: European Chemical News (Chemscope), oct. 13, 1972.
5. BARBU, G., BIESER, H. I., WINTER, G. R. The Oil and Gas Journal, august 11, 1975.
6. CARSON, D. B., BROUGHTON D. B.: Petroleum Refiner, 38, Nr. 4, 1959.
7. STERBA, M. I. European Chemical News, sept. 10, 1965.
8. TREYBAL, R. E. Mass — Transfer Operations, Second Edition, Chap. 11 „Adsorption and Ion Exchange", Ed. Mc Graw-Hill Book Co., New York, 1968.
9. THORNTON, D. P., Jr. Hydrocarbon Processing, noiembrie 1970.
10. BROUGHTON, D. B., BIESER, H. I. ș.a., A Century of Sorbex Operations, paper presented at Eastern European Technical Sales Seminar, Bucharest, march, 1978.
11. DUMITRU C: Proiect de diplomă, I.P.G., 1976, Ploiești.
12. LITEANU C., GOCAN, S. ș.a. Cromatografia de lichide. Ed. științifică, București, 1974.

* * *

brevet

PROCEDEU PENTRU EPURAREA CONCOMITENTĂ A APELOR REZIDUALE CU CONȚINUT DE SULFURI ȘI A APELOR REZIDUALE CU CONȚINUT DE CROM HEXAVALENT

BREVET R.S.R. Nr. 63822

Invenția se referă la un procedeu de epurare concomitentă a două categorii de ape reziduale industriale, unele impurificate cu sulfuri solubile și altele impurificate cu crom hexavalent.

În scopul unei epurări avansate apele alcaline cu conținut de sulfuri se amestecă cu ape alcaline sau neutre cu conținut de crom, într-un raport de S^{2-}:Cr^{6+} de minimum 4:1. Amestecul, avînd un *p*H = 6—10 se tratează cu o soluție apoasă de sulfat feros pînă la precipitarea completă a sulfurilor și reducerea cromului la un *p*H = 4—5. Se alcalinizează apa cu lapte de var pînă la un *p*H = 9—10 pentru precipitarea cromului trivalent, se supune sedimentării și se separă nămolul de apa epurată.

Procedeul conform invenției are următoarele avantaje:

— mediul de reacție este identic pentru cele două categorii de ape, nefiind necesară o corecție suplimentară după amestecarea apelor;

— se folosește sulfatul feros ca agent comun de reacție pentru ambii impurificatori S^{2+} și Cr^{6+};

— epurarea celor două categorii de ape uzate se realizează în aceeași instalație.

Dosar nr. 77770
Data înregistrării: 21.02.1974 Int. Cl.²: C 02 C 5/04
Data publicării: 15.08.1978

Titular:
Combinatul chimic Tîrnăveni

SERGIU D. RAȘEEV
SAYED EL KHARASHI

Studiul hidrocracării benzinei (fracțiunea 90—160°C).
IV. Mecanism

D.C. 665.654.2

Completing the previons study [1], this paper includes studies of both mechanism and kinetics of naphta hydrocracking considering the successive steps on the metalic and acid centers. The derivate ecuations based on different hypothesis on mechanism and rate determining step had been compared with the experimental results using not only differential but also integral methods for the verification of their ecuations. The ecuation (8) and (30) respectively were confirmed corresponding to the successive reaction steps: dehydrogenation on the metalic centers cracking of the formed olefines on the acid centers and hydrogenation of products on the metalic centers. Reactions on metalic centers take place through hydrogen and hydrocarbon adsorption on the same centers and are rate controlling. The mathematic form of these ecuations correspond to that confirmed in our previons study [1]. The activation energy of the reaction on the surface and the adsorption heat had been calculated.

În lucrarea anterioară [1], au fost verificate în forma lor diferențială ecuațiile cinetice globale deduse acceptîndu-se adsorbția Langmuir.

Cu toate că o astfel de tratare corespunde celei date în alte lucrări care studiază cinetica hidrocracării [12—14], prezintă un mare interes să se analizeze cinetica procesului ținînd seama de succesiunea reacțiilor care au loc pe centrii acizi și metalici.

Majoritatea cercetătorilor [2—8] consideră că în hidrocracare această succesiune este: 1) dehidrogenarea pe centrii metalici; 2) cracarea alchenelor formate pe centrii acizi (ceea ce presupune centrii de tip Brönstedt); 3) hidrogenarea alchenelor formate, pe centrii metalici. Sînt prezentate în acest sens argumente legate de identitatea produselor ce se obțin la hidrocracarea alcanilor și cracarea catalitică a alchenelor cu aceeași structură [2], de accelerarea sensibilă a reacțiilor de hidrocracare prin introducerea cantităților mici de alchene [9—11] și altele.

Există totuși păreri [15] conform cărora ionul carboniu s-ar forma direct prin interacțiunea alcanilor cu centrii acizi (ceea ce presupune centrii de tip Lewis). În acest caz succesiunea reacțiilor de hidrocracare ar fi: 1) cracarea alcanilor pe centrii acizi; 2) hidrogenarea alchenelor rezultate pe centrii metalici.

Cum suportul de alumosilice folosit pentru catalizatorii de hidrocracare posedă în general ambele tipuri de centrii, este de presupus că această din urmă succesiune, cu numai două etape de reacție, ar trebui să fie luată în considerație, cel puțin ca un proces paralel față de cel în trei etape.

În ceea ce privește mecanismul reacțiilor de dehidrogenare și hidrogenare, el poate fi conceput acceptînd că adsorbția hidrogenului și a hidrocarburii are loc pe aceiași centrii, respectiv pe același dublet, „single-site mechanism" sau pe doi centrii sau dublete distincte, „dual-site mechanism" [12]. De asemenea, se poate lua în considerare și mecanismul în care hidrogenul reacționează direct din faza gazoasă.

Avînd în vedere variantele posibile rezultate din cele expuse, în cele ce urmează se va trata cinetica hidrocracării, acceptînd atît succesiunea mai probabilă de trei etape de reacție și „single-site" sau „dual-site mechanism" pentru dehidrogenare și hidrogenare, precum și cinetica, mult mai puțin probabilă, de două etape de reacție.

În aceste tratări cinetice, se consideră că transportul de la un tip de centri la altul și fenomenele de adsorbție și desorbție decurg cu viteze suficient de mari, pentru a nu influența practic viteza de reacție, ceea ce este de altfel în general acceptat [8, 16].

1. Ecuațiile corespunzătoare modelului cu trei etape de reacție

1.1. *Cracarea pe centrii acizi — etapă determinantă de viteză*

Mecanismul de reacție corespunde în acest caz cracării alchenelor pe centrii protonici și poate fi scris sub forma:

$$\left.\begin{aligned} &M_0 + \sigma_A H \longrightarrow \sigma_A[M_0H^+] \\ &\sigma_A[M_0H^+] \longrightarrow (\nu - 1)G_0 + \sigma_A[G_0H^+] \\ &\sigma_A[G_0H^+] + M_0 \longrightarrow \sigma_A[M_0H^+] + G_0 \end{aligned}\right\} \quad (A)$$

Reacția globală va fi:

$$M_0 + \sigma_A H \longrightarrow \nu G_0 + \sigma_A H \qquad (1)$$

la descompunerea unei molecule participînd un singur centru activ.

În consecință ecuația de viteză va fi:

$$r = \frac{k_A K_{M_0} p_{M_0}}{1 + K_{M_0} p_{M_0} + K_{G_0} p_{G_0}} \qquad (2)$$

Nota III a apărut în Rev. Chim., **29**, nr. 9, 1978. p. 815.

Cracarea fiind etapa cea mai înceată, dehidrogenarea şi hidrogenarea ating echilibrul, adică:

$$\frac{p_H p_{M_0}}{p_M} = K_d, \quad \frac{p_G}{p_{G_0} \cdot p_H} = K_h \tag{3}$$

Modul de exprimare a celei de-a doua constante de echilibru, admis pentru simplificarea ecuaţiilor finale, duce la necesitatea exprimării constantei de echilibru a procesului global, prin relaţia:

$$K = K_d \cdot K_a \cdot K_h^{\nu} \tag{4}$$

iar ecuaţia vitezei de reacţie devine:

$$r = \frac{k_A \cdot K_{M_0} \cdot K_d \cdot p_M}{1 + K_{M_0} K_d p_M + (K_{G_0}/K_h p_H) p_G} \tag{5}$$

1.2. *Reacţiile pe centrii metalici — etape determinante de viteză*

Deoarece dehidrogenarea şi hidrogenarea au loc pe aceiaşi centrii activi, aceşti centrii se vor repartiza între cele două reacţii în funcţie de vitezele lor relative.

Astfel, o viteză relativă mare a dehidrogenării va duce la creşterea presiunii parţiale a alchenelor rezultate din cracare, la creşterea suprafeţei metalului afectată adsorbţiei lor şi în consecinţă la scăderea celei afectată dehidrogenării, ceea ce va duce în final la egalizarea celor două viteze de reacţie. În mod analog, o viteză relativ mică a dehidrogenării va duce la scăderea presiunii parţiale a alchenelor rezultate din cracare, la scăderea suprafeţei metalului afectată adsorbţiei lor cu creşterea celei afectată dehidrogenării.

Se poate presupune că numai în condiţii extreme: presiuni parţiale ale hidrogenului foarte mici sau foarte mari, sau existenţa unor limitări termodinamice, redistribuirea suprafeţei metalice între cele două reacţii nu va fi suficientă pentru a egala vitezele lor.

În consecinţă, dehidrogenarea poate deveni determinantă de viteză numai dacă viteza ei scade sub cea corespunzătoare situaţiei în care practic întreaga suprafaţă metalică a fost afectată acestei reacţii, şi deci, nu mai există posibilităţi pentru mărirea ei în detrimentul hidrogenării. În mod analog, cînd redistribuirea suprafeţei a fost epuizată, o scădere în continuare a vitezei hidrogenării îi va da caracterul de reacţie determinantă de viteză, putînd însă duce în final la creşterea concentraţiei alchenelor pe centrele acide şi la cocsarea acestora.

Aceste fenomene se pare că explică mai complet existenţa unei presiuni optime de lucru în hidrocracare, constatată experimental [17—18], decît alte explicaţii date.

Se poate aprecia că, în condiţiile de regim tehnologic folosite în experienţele noastre, care corespund celor folosite industrial în hidrocracare, nu se pot ivi situaţii extreme, vitezele dehidrogenării şi hidrogenării egalîndu-se prin repartizarea suprafeţei metalice între cele două reacţii. În consecinţă, reacţiile pe centrii metalici trebuie tratate în aceste condiţii global.

Pentru cazul în care hidrogenul şi hidrocarbura se adsorb pe aceiaşi centrii „single-site", mecanismul, ţinînd seama de reacţia globală pe centrii acizi, va fi:

$$\left.\begin{aligned} M + \sigma_M &\longrightarrow M_0 + H_2\sigma_M \\ M_0 + \sigma_A &\rightleftarrows \nu G_0 + \sigma_A \\ (\nu-1)H_2 + (\nu-1)\sigma_M &\longrightarrow (\nu-1)H_2\sigma_M \\ \nu G_0 + \nu H_2\sigma_M &\longrightarrow \nu\sigma_M + G \end{aligned}\right\} \text{(B)}$$

echilibrul celei de a doua reacţii fiind exprimat prin ecuaţia:

$$\frac{p_{G_0}^{\nu}}{p_{M_0}} = K_a \tag{6}$$

Reacţiile globale care vor avea loc pe centrii metalici vor fi:

$$M + (\nu-1)\,H_2 + \sigma_M \longrightarrow \nu G + \sigma_M \tag{7}$$

iar viteza reacţiilor pe centrii metalici va fi exprimată prin relaţia:

$$r = \frac{k_M K_M p_M (K_H p_H)^{(\nu-1)}}{(1 + K_M p_M + K_H p_H + K_G p_G)^{\nu}} \tag{8}$$

în care se ţine seama că alchenele se adsorb pe centrii activi ocupaţi de hidrogen.

Considerînd că alchenele şi hidrogenul se adsorb pe centrii distincţi, mecanismul va fi:

$$\left.\begin{aligned} M + 2\sigma_M &\longrightarrow M_0\sigma_M + H_2\sigma_M \longrightarrow M_0 + \sigma_M + H_2\sigma_M \\ M_0 + \sigma_A H &\rightleftarrows \nu G_0 + \sigma_A H \\ (\nu-1)H_2 + (\nu-1)\sigma_M &\longrightarrow (\nu-1)\,H_2\,\sigma_M \\ \nu G_0 + \nu\sigma_M &\longrightarrow \nu G_0\,\sigma_M \\ \nu G_0\,\sigma_M + \nu H_2\sigma_M &\longrightarrow \nu G + 2\nu\,\sigma_M \end{aligned}\right\} \text{(C)}$$

Numărul de centrii metalici care participă în acest caz la reacţie este dublu faţă de cazul mecanismului (*B*), astfel încît reacţia globală se va scrie:

$$M + (\nu-1)H_2 + 2\nu\sigma_M \longrightarrow \nu G + 2\nu\sigma_M \tag{9}$$

căreia îi corespunde ecuaţia de viteză:

$$r = \frac{k_M K_M p_M (K_H p_H)^{(\nu-1)}}{(1 + K_M p_M + K_H p_H + K_{M_0} p_{M_0} + K_{G_0} p_{G_0} + K_G p_G)^{2\nu}} \tag{10}$$

La numitor sînt luate în considerare şi fracţiunile din suprafaţa catalizatorului ocupate cu olefinele M_0 şi G_0, deoarece în mecanismul (*C*), ele se adsorb pe centrii distincţi faţă de hidrogen. Cum presiunile parţiale ale acestora nu au fost determinate experimental, ecuaţia (10) nu este verificabilă cu datele disponibile.

2. Ecuaţiile corespunzătoare modelului cu două etape de reacţie

2.1. *Cracarea pe centrii acizi — etapă determinantă de viteză*

În acest caz mecanismul de reacţie va fi:

$$\left.\begin{aligned} M + \sigma_A &\longrightarrow \sigma_A H\,[M_0 H^+] \\ \sigma_A H[M_0 H^+] &\longrightarrow (\nu-1)\,G_0 + \sigma_A H\,[G_0 H^+] \\ \sigma_A H\,[G_0 H^+] + M &\longrightarrow G + \sigma_A H\,[M_0 H^+] \end{aligned}\right\} \text{(D)}$$

Deosebirea față de mecanismul (A) este aceea că din reacție, pe lîngă hidrocarburile nesaturate, rezultă și o hidrocarbură saturată, reacția globală fiind de forma:

$$M + \sigma_A \rightarrow (\nu - 1)\, G_0 + G + \sigma_A \qquad (11)$$

la descompunerea unei molecule participînd și aici un singur centru activ.

Ecuația vitezei de reacție va fi:

$$r = \frac{k_A K_M p_M}{1 + K_M p_M + K_{G0} p_{G_0} + K_G p_G} \qquad (12)$$

Reacțiile de hidrocracare pe centrii metalici realizînd echilibrul, ecuația poate fi scrisă sub forma:

$$r = \frac{k_A K_M p_M}{1 + K_M p_M + (K_{G0}/K_h p_{\mathrm{H}} + K_G) p_G} \qquad (13)$$

2.2. *Reacțiile pe centrii metalici — etape determinante de viteză.*

În acest caz centrii metalici catalizează numai reacțiile de hidrogenare, pentru care se pot accepta mecanismele (B) sau (C).

Pentru mecanismul (B) va rezulta:

$$\left.\begin{aligned} &M + \sigma_A \rightleftharpoons (\nu - 1)\, G_0 + G_1 + \sigma_A \\ &(\nu - 1) G_0 + (\nu - 1)\, \mathrm{H}_2 + (\nu - 1)\sigma_M \longrightarrow (\nu - 1)\, G_2 + \\ &\qquad + (\nu - 1)\, \sigma_M \end{aligned}\right\} \quad (\mathrm{E})$$

Ecuația de viteză va avea forma:

$$r = \frac{k_M (K_{G0} p_{G0} K_{\mathrm{H}} p_{\mathrm{H}})^{\nu - 1}}{(1 + K_M p_M + K_{\mathrm{H}} p_{\mathrm{H}} + K_G p_G)^{\nu - 1}} \qquad (14)$$

Echilibrul primei reacții duce la:

$$K_a = \frac{p_{G_0}^{\nu - 1} \cdot p_{G_1}}{p_M} \qquad (15)$$

De asemenea:

$$p_{G_1} + p_{G_2} = p_G;\ p_{G_1} = \frac{1}{\nu} p_G;\ p_{G_2} = \frac{\nu - 1}{\nu} p_G \qquad (16)$$

Înlocuind:

$$r = \frac{k_M (K_{G0} K_{\mathrm{H}} p_{\mathrm{H}})^{\nu - 1} \cdot K_a (\nu p_M / p_G)}{(1 + K_M p_M + K_{\mathrm{H}} p_{\mathrm{H}} + K_G p_G)^{(\nu - 1)}}, \qquad (17)$$

Pentru mecanismul (C), va rezulta:

$$M + \sigma_A \rightleftharpoons (\nu - 1)\, G_0 + G_1 + \sigma_A \qquad (18)$$

$$(\nu - 1) G_0 + (\nu - 1)\, \mathrm{H}_2 + 2(\nu - 1) M \longrightarrow$$
$$\longrightarrow (\nu - 1)\, G_2 + 2(\nu - 1)\, \sigma_M \qquad (19)$$

Ecuația de viteză va avea forma:

$$r = \frac{k_M (K_{G0} p_{G0} K_{\mathrm{H}} p_{\mathrm{H}})^{(\nu - 1)}}{\left[1 + K_M p_M + K_{\mathrm{H}} p_{\mathrm{H}} + K_G \left(\frac{\nu - 1}{\nu}\right) p_G + K_{G_0} p_{G_0}\right]^{2(\nu - 1)}}, \qquad (20)$$

care, ținînd seama de echilibrul pe centrii acizi, dă:

$$r = \frac{k_M (K_{G0} K_{\mathrm{H}})^{\nu - 1} \cdot K_a p_{\mathrm{H}}^{\nu - 1} \nu p_M / p_G}{\left[1 + K_M p_M + K_{\mathrm{H}} p_{\mathrm{H}} + K_G \left(\frac{\nu - 1}{\nu}\right) p_G + K_{G0} (\nu K_a p_M / p_G)^{1/(\nu - 1)}\right]^{2(\nu - 1)}}, \qquad (21)$$

3. Verificarea experimentală a ecuațiilor

Pentru verificarea experimentală au fost folosite datele experimentale publicate [1].

Cum în experimentările efectuate presiunea parțială a hidrogenului a fost practic constantă, ecuațiile cinetice deduse se pot reduce la formele algebrice din tabelul 1. În același tabel sînt date expresiile constantelor cinetice, precum și valorile lor numerice, obținute prin prelucrarea prin regresie a datelor experimentale [19].

Liniarizarea și prelucrarea ecuațiilor care conțin două constante cinetice, s-a efectuat analog cu modul descris în lucrarea anterioară [1].

Liniarizarea și prelucrarea prin regresie a ecuațiilor ce conțin trei constante cinetice este exemplificată în cele ce urmează, pentru forma corespunzătoare ecuației (21).

Pentru a fi folosită la prelucrarea datelor experimentale, această ecuație trebuie scrisă sub forma:

$$y = \frac{\Delta x}{\Delta (V_R/n_{0M})} = \frac{k(1 - x)/x}{\left(1 + K_A \left(\frac{1 - x}{x}\right)^{0,56} + K_B x\right)^{5,6}}, \qquad (22)$$

sau sub formă liniarizată:

$$\left(\frac{1 - x}{xy}\right)^{1/5,6} = \frac{1}{k^{1/5,6}} + \frac{K_A}{k^{1/5,6}} \cdot \left(\frac{1 - x}{x}\right)^{0,56} + \frac{K_B}{k^{1/5,6}} x \qquad (23)$$

Notînd:

$$\left.\begin{aligned} &\left(\frac{1 - x}{xy}\right)^{1/5,6} = Y;\ \frac{1}{k^{1/5,6}} = B_0;\ \frac{K_A}{k^{1/5,6}} = B_1 \\ &\left(\frac{1 - x}{x}\right)^{0,56} = X;\ \frac{K_B}{k^{1/5,6}} = B_2;\ x = Z, \end{aligned}\right\} \qquad (24)$$

această ecuație devine:

$$Y = B_0 + B_1 X + B_2 Z \qquad (25)$$

Ecuațiile regresiei vor fi:

$$\sum^{n} (B_0 + B_1 X_i + B_2 Z_i - Y_i)^2 = \min., \qquad (26)$$

de unde:

$$\left.\begin{aligned} &\frac{\partial F}{\partial B_0} = 2(B_0 + B_1 X_i + B_2 Z_i - Y_i) = 0 \\ &\frac{\partial F}{\partial B_1} = 2(B_0 + B_1 X_i + B_2 Z_i - Y_i) X_i = 0 \\ &\frac{\partial F}{\partial B_2} = 2(B_0 + B_1 X_i + B_2 Z_i - Y_i) Z_i = 0 \end{aligned}\right\} \qquad (27)$$

adică:

$$\left.\begin{aligned} &nB_0 + B_1 \Sigma X_i + B_2 \Sigma Z_i = \Sigma Y_i \\ &B_0 \Sigma X_i + B_1 \Sigma X_i^2 + B_2 \Sigma X_i Z_i = \Sigma X_i Y_i \\ &B_0 \Sigma Z_i + B_1 \Sigma X_i Z_i + B_2 \Sigma Z_i^2 = \Sigma Y_i Z_i \end{aligned}\right\} \qquad (28)$$

Tabelul 1

EXPRESIILE REDUSE ALE ECUAȚIILOR DE VITEZĂ, ALE CONSTANTELOR ȘI VALORILE ACESTORA*, OBȚINUTE PRIN REGRESIE, PENTRU DIFERITE MECANISME DE REACȚIE ȘI DIFERITE ETAPE DETERMINANTE DE VITEZĂ

Succesiunea reacțiilor	Etapa determinantă de viteză și mecanismul de reacție	Ecuația de viteză nr.	Forma algebrică la care se poate reduce ecuația de viteză	Expresiile constantelor și valorile obținute prin regresie		
				k	K_A	K_B
Dehidrogenare, cracare, hidrogenare	Cracarea pe centrii acizi Brönstedt, mecanismul (A)	5	$\frac{k(1-x)}{1+K_B x}$	$\frac{k_A K_{M_0} K_d}{(1+a)/p + K_{M_0} K_d}$	—	$\frac{\nu K_{G_0}/K_H p_H - K_{M_0} K_d}{(1+a)/p + K_{M_0} K_d}$
				−0,0273; −0,0312 −0,0443; −0,0572	—	−14,47; −10,55 −9,86; −7,14
	Reacțiile pe centrii metalici, mecanismul „single-site” (B)	8	$\frac{k(1-x)}{(1+K_B x)^\nu}$	$\frac{k_M K_M (K_H p_H)^{\nu-1}(p/1+a)}{1+K_H p_H + K_M (p/1+a)}$	—	$\frac{\nu K_G - K_M}{1+K_H p_H + K_M p/(1+a)} \cdot \frac{p}{1+a}$
				1,29 1,05 1,34 1,20	—	40,6; 15,4 26,3 11,7
Cracare, hidrogenare	Cracarea pe centrii Lewis, mecanismul (D)	13	$\frac{k(1-x)}{1+K_B x}$	$\frac{k_A K_M}{(1+a)/p + K_M}$	—	$\frac{\nu(K_{G_0}/K_h p_H + K_G) - K_M}{(1+a)/p + K_M}$
				−0,0273; −0,0312 −0,0443; −0,0572	—	−14,47; −10,55 −9,86; −7,14
	Hidrogenarea pe centrii metalici, mecanismul „single-site” (B)	17	$\frac{k(1-x)/x}{(1+K_B x)^{\nu-1}}$	$\frac{k_M K_a \nu (K_{G_0} K_H p_H)^{\nu-1}}{[1+K_H p_H + K_M p/(1+a)]^{\nu-1}}$	—	$\frac{(\nu K_G - K_M) p/(1+a)}{1+K_H p_H + K_M p/(1+a)}$
				0,0637; 0,0439 0,1430; 0,1060	—	22,5; 9,39 15,0; 6,17
	Hidrogenarea pe centrii metalici, mecanismul „dual-site” (C)	21	$\frac{k(1-x)/x}{\left[1+K_A\left(\frac{1-x}{x}\right)^{1/(\nu-1)} + K_B x\right]^{2(\nu-1)}}$	$\frac{k_M K_a \nu (K_{G_0} K_H p_H)^{\nu-1}}{[1+K_H p_H + K_M p/(1+a)]^{2(\nu-1)}}$	$\frac{K_{G_0} K_a^{1/(\nu-1)}}{1+K_H p_H + K_M p/(1+a)}$	$\frac{(\nu-1) K_G - K_M}{1+K_H p_H + K_M p/(1+a)}$
				0,0014; 0,0047 0,0575: 0,0890	−0,1098; −0,8122 −0,0307; −0,4066	0,1218; 9,085 3,002; 2,560

* Primele două valori pe orizontală corespund temperaturilor de 400 și 450°C și conversiei față de alimentare, următoarele două, aceloraşi temperaturi și conversiei raportată la parafinele din alimentare.

Rezolvarea sistemului de ecuații (28) permite determinarea valorilor B_0, B_1 și B_2, din care, pe baza notațiilor adoptate, a constantelor k, K_A și K_B.

Valorile constantelor date în tabelul 1 ar trebui să ducă la eliminarea ecuațiilor (5), identică cu (13) și a ecuației (21), care duc la constante cinetice negative, urmînd a fi luate în considerație în continuare numai ecuațiile (8) și (17).

Cum însă liniarizarea ecuațiilor și aplicarea regresiei liniare duc uneori la rezultate eronate, s-a procedat la verificarea nu numai a ecuațiilor (8), (17) dar și a ecuației (5), respectiv (13) pe ansamblul de date experimentale, după integrarea ecuațiilor respective. Ecuația (21), care corespunde unui mecanism foarte puțin verosimil, nu a mai fost supusă acestei verificări.

4. Intregarea ecuațiilor și verificarea formelor integrale

Pentru a putea efectua integrarea analitic s-a acceptat $\nu = 3$, în loc de 2,8.

În consecință ecuația (8) devine:

$$\frac{dx}{d(V_R/n_{0M})} = \frac{k(1-x)}{(1+K_B x)^3} \tag{29}$$

Integrarea acestei expresii dă:

$$\frac{V_R}{n_{0M}} = \frac{1}{k}\left\{-\ln(1-x) + 3K_B[-x-\ln(1-x)] + 3K_B^2\left[-\frac{x^2}{2} - x - \ln(1-x)\right] + K_B^3\left[-\frac{x^3}{3} - \frac{x^2}{2} - x - \ln(1-x)\right]\right\} \tag{30}$$

Pentru determinarea prin regresie a valorilor constantelor k și K_B se notează:

$$\left.\begin{aligned} X_i &= [-\ln(1-x_i)]\, n_{0M}/V_R \\ Y_i &= [-x_i - \ln(1-x_i)]\, n_{0M}/V_R \\ Z_i &= \left[-x_i^2/2 - x_i - \ln(1-x_i)\right] n_{0M}/V_R \\ U_i &= \left[-x_i^3/3 - x_i^2/2 - x_i - \ln(1-x_i)\right] n_{0M}/V_R \end{aligned}\right\} \tag{31}$$

Ecuația (30) devine:

$$k = X_i + 3K_B Y_i + 3K_B^2 Z_i + K_B^3 U_i \tag{32}$$

Aplicînd metoda celor mai mici pătrate se obține:

$$\frac{\partial F}{\partial K_B} = 2\sum^{n}\left(X_i + 3K_B Y_i + 3K_B^2 Z_i + K_B^3 U_i - k\right)\cdot \left(3Y_i + 6K_B Z_i + 3K_B^2 U_i\right) = 0 \tag{33}$$

$$\frac{\partial F}{\partial k} = 2\sum^{n}\left(X_i + 3K_B Y_i + K_B^3 U_i - k\right) = 0 \tag{34}$$

Din cea de-a doua ecuație, rezultă:

$$k = \frac{1}{n}\left[\Sigma X_i + 3K_B \Sigma Y_i + 3K_B^2 \Sigma Z_i + K_B^3 \Sigma U_i\right] \tag{35}$$

Înlocuind k în prima ecuație, după efectuarea simplificărilor rezultă în final:

$$\left[\Sigma U_i^2 - \frac{1}{n}(\Sigma U_i)^2\right] K_B^5 + \left[5\Sigma Z_i U_i - \frac{5}{n}\Sigma U_i \Sigma Z_i\right] K_B^4 + \left[4\Sigma Y_i U_i + 6\Sigma Z_i^2 - \frac{4}{n}\Sigma X_i \Sigma U_i - \frac{6}{n}(\Sigma Z_i)^2\right] K_B^3 + \left[\Sigma X_i U_i + 9\Sigma Y_i Z_i - \frac{9}{n}\Sigma Y_i \Sigma Z_i - \frac{1}{n}\Sigma X_i \Sigma U_i\right] K_B^2 + \left[2\Sigma X_i Z_i + 3\Sigma Y_i^2 - \frac{3}{n}(\Sigma Y_i)^2 - \frac{2}{n}\Sigma X_i \Sigma Z_i\right] K_B + \Sigma X_i Y_i - \frac{1}{n}\Sigma X_i \Sigma Y_i = 0. \tag{36}$$

Integrarea ecuației (17) scrisă pentru $\nu = 3$:

$$\frac{dx}{d(V_R/n_{0M})} = \frac{k(1-x)/x}{(1+K_B x)^2}, \tag{37}$$

duce la:

$$\frac{V_R}{n_{0M}} = \frac{1}{k}\left\{[-x - \ln(1-x)] + 2K_B\left[-\frac{x^2}{2} - x - \ln(1-x)\right] + K_B^2\left[-\frac{x^3}{3} - \frac{x^2}{2} - x - \ln(1-x)\right]\right\} \tag{38}$$

Folosind notațiile (31) utilizate la rezolvarea ecuației anterioare, această expresie devine:

$$k = Y_i + 2K_B Z_i + K_B^2 U_i \tag{39}$$

Aplicînd în mod analog metoda celor mai mici pătrate, se obține în final:

$$k = \frac{1}{n}\left[\Sigma Y_i + 2K_B \Sigma Z_i + K_B^2 \Sigma U_i\right] \tag{40}$$

și apoi:

$$\left[\Sigma U_i - \frac{1}{n}(\Sigma U_i)^2\right] K_B^3 + \left[3\Sigma Z_i U_i - \frac{3}{n} U_i \Sigma Z_i\right] K_B^2 + \left[2\Sigma Z_i^2 + \Sigma Y_i U_i - \frac{2}{n}(\Sigma Z_i)^2 - \frac{1}{n}\Sigma Y_i \Sigma U_i\right] K_B + \Sigma Y_i Z_i - \frac{1}{n}\Sigma Y_i \Sigma Z_i = 0 \tag{41}$$

Ecuația (5), respectiv (13), duc la forma integrală:

$$\frac{V_R}{n_{0M}} = \frac{1}{k}\{-\ln(1-x) + K_B[-x - \ln(1-x)]\} \tag{42}$$

și următoarele ecuații pentru calculul constantelor cinetice:

$$k = (\Sigma X_i + K_B \Sigma Y_i)/n$$

$$K_B = \frac{-\left(\Sigma X_i Y_i - \frac{1}{n}(\Sigma Y_i X_i)\right)}{\Sigma Y_i^2 - \frac{1}{n}(\Sigma Y_i)^2} \tag{43}$$

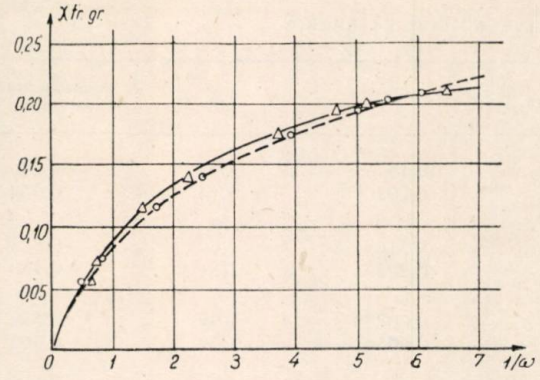


Fig. 1. Variaţia conversiei faţă de alimentare în funcţie de $1/\omega$, la temperatura de 400°C:
O — — experimental,
Δ —— calculat.

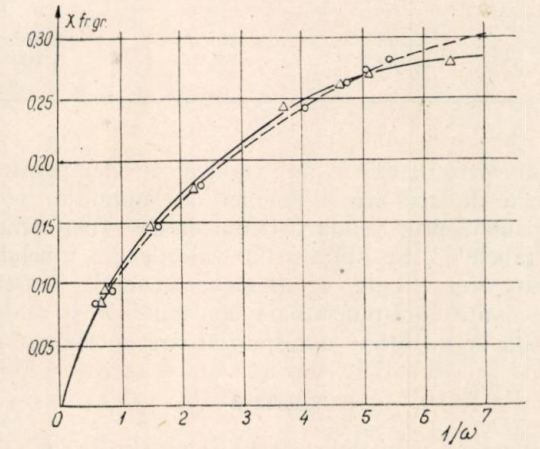


Fig. 2. Variaţia conversiei faţă de alimentare în funcţie de $1/\omega$, la temperatura de 450°C:
O — — experimental,
Δ —— calculat.

Constantele k şi K_B, calculate pe calculatorul electronic FELIX 32K pe baza datelor experimentale publicate anterior [1], pentru cele trei forme de ecuaţii integrale, sînt date în tabelul 2.

Valoarea negativă a constantei K_B pentru ecuaţia (38), care corespunde formei diferenţiale (17) din tabelul 1, nu trebuie să ducă la eliminarea acestei ecuaţii, deoarece conform expresiei constantei K_B din tabelul 1, valoarea negativă corespunde inegalităţii $K_M > \nu K_G$, ceea ce fizic este posibil.

Abaterile medii pătratice calculate prin relaţia:

$$S = \sqrt{\frac{1}{n} \Sigma \left[(V_R/n_{0M}) \text{ experim.} - (V_R/n_{0M}) \text{ calc.} \right]^2}, \qquad (44)$$

sînt date în ultima coloană a tabelului 2. Aceste valori dovedesc că ecuaţia cinetică corespunzătoare ecuaţiilor diferenţiale (8), respectiv formei integrale (30) este cea corectă. Comparaţia între datele experimentale şi cele calculate este redată în figurile 1—4.

Ecuaţia astfel confirmată corespunde ipotezei conform căreia reacţiile pe centrii metalici sînt determinante de viteză, hidrogenul şi alchenele adsorbindu-se pe aceiaşi centri activi (mecanismul „single-site"). Forma ei matematică este formal aceeaşi cu cea dedusă în lucrarea anterioară fără a se ţine seama de acţiunea separată a centrilor acizi şi metalici.

Trebuie menţionat că ecuaţia (42) poate fi pusă sub forma:

$$\frac{k}{1 + K_B} = \frac{n_{0M}}{V_R} \left[-\ln (1 - x) - \frac{K_B}{1 + K_B} x \right] \qquad (45)$$

care, notînd: $k/(1 + K_B) = \alpha$ şi $K_B/(1 + K_B) = \beta$, corespunde formal cu ecuaţia lui Balandin şi Antipina [20], recomandată pentru hidrocracare de Orocico [14]. În consecinţă, respingerea ecuaţiei (42) duce la respingerea şi a acestei forme sub care ea poate fi pusă.

5. Evaluarea energiilor de activare

Valorile constantelor globale k şi K_B din tabelul 2 permit evaluarea energiei de activare reale a reacţiei pe suprafaţă.

Pe baza expresiilor acestor constante din tabelul 1, se poate scrie:

$$\frac{k}{K_B^{\nu}} = k_M \frac{K_M (K_H p_H)^{\nu - 1}}{(\nu K_G - K_M)^{\nu}} \cdot \left(\frac{p}{1 + a} \right)^{(\nu - 1)} \qquad (46)$$

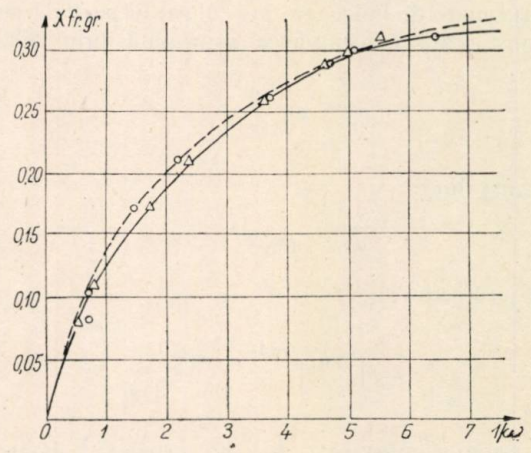


Fig. 3. Variaţia conversiei faţă de parafinele din alimentare în funcţie de $1/\omega$, la temperatura de 400°C:
O — — experimental,
Δ —— calculat.

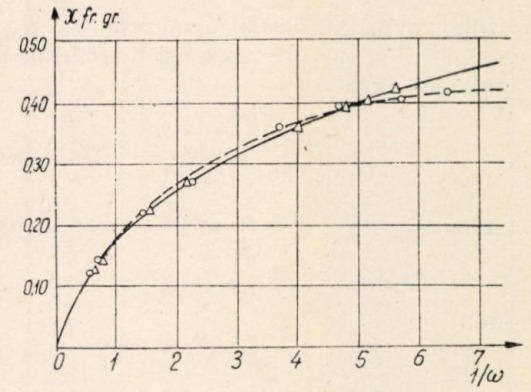


Fig. 4. Variaţia conversiei faţă de parafinele din alimentare în funcţie de $1/\omega$, la temperatura de 450°C:
O — — experimental,
Δ —— calculat.

Tabelul 2

VALORILE CONSTANTELOR k ŞI K_B ŞI ABATEREA MEDIE PĂTRATICĂ

Ecuaţia cinetică nr., forma		Conversia faţă de:	Temperatura, °C	k, mol/$g_{cat}h$	K_B	Abaterea medie pătratică, S
diferenţială	integrală					
8	30	alimentare	400 450	0,167 0,203	4,99 3,14	0,246 0,354
		parafinele din alimentare	400 450	0,216 0,293	2,60 1,81	0,323 0,330
17	38	alimentare	400 450	0,00273 0,00541	−1,99 −1,29	0,582 0,502
		parafinele din alimentare	400 450	0,00617 0,0122	−1,44 −0,99	0,572 0,481
5 şi 13	42	alimentare	400 450	0,133 0,233	15,60 10,10	0,634 0,830
		parafinele din alimentare	400 450	0,208 0,344	10,50 10,50	0,962 1,100

Dacă se acceptă ca anterior că, avînd în vedere excesul mare de hidrogen, presiunea lui parţială poate fi considerată constantă şi exprimată prin relaţia:

$$p_{\mathrm{H}} = p\,\frac{a}{1+a} \tag{47}$$

şi se exprimă:

$$K_G = nK_M\,, \tag{48}$$

relaţia (46) devine:

$$\frac{k}{K_B^{\nu}} = k_M \left(\frac{K_{\mathrm{H}}}{K_M}\right)^{(\nu-1)} \cdot \frac{a^{\nu-1}}{(n\nu-1)\nu} \tag{49}$$

iar expresia constantei K_B din tabelul 1 poate fi scrisă:

$$K_B = \frac{(n\nu-1)K_M}{(1+a)/p + aK_{\mathrm{H}} + K_M} \tag{50}$$

Împărţind numărătorul şi numitorul cu K_M şi înlocuind a şi p cu valorile corespunzătoare experienţelor efectuate, rezultă:

$$K_B = \frac{n\nu-1}{0{,}18/K_M + 10K_{\mathrm{H}}/K_M + 1} \tag{51}$$

Acceptînd că:

$$10K_{\mathrm{H}}/K_M > 0{,}18/K_M + 1, \tag{52}$$

se obţine:

$$\frac{K_{\mathrm{H}}}{K_M} = \frac{n\nu-1}{10K_B} \tag{53}$$

Înlocuind în (49) rezultă în final:

$$\frac{k}{K_B} = k_M \frac{10^{0,8}}{2{,}8n-1} \tag{54}$$

Considerînd că n nu variază cu temperatura, energia de activare a reacţiei de suprafaţă, poate fi calculată prin relaţia (54) din datele experimentale din tabelul 2. Se obţin astfel valorile din tabelul 3, în care sînt trecute, de asemenea, energia aparentă de activare corespunzătoare constantei k şi căldura globală de adsorbţie corespunzătoare constantei K_B.

Tabelul 3

ENERGIILE DE ACTIVARE ŞI CĂLDURA DE ADSORBŢIE, cal/mol

Conversia faţă de:	Energia reală de activare a reacţiei pe suprafaţă	Energia aparentă de activare corespunzătoare constantei k	Căldura globală de adsorbţie corespunzătoare constantei K_B^*
alimentare	12 700	3 780	8 960
parafinele din alimentare	12 800	5 850	6 970

* Calculată prin relaţia $K_B = Ae^{-q/RT}$.

6. Concluzii

Examinarea cineticii hidrocracării benzinei, ţinînd seama de succesiunea reacţiilor pe centrii acizi şi metalici, a dus la confirmarea relaţiei cinetice dedusă anterior [1].

Această relaţie corespunde succesiunii de reacţii: dehidrogenarea pe centrii metalici, cracarea pe centrii acizi protonici, hidrogenarea alchenelor formate pe centrii metalici, avînd drept determinante de viteză reacţiile care au loc pe centrii metalici.

Confirmarea relaţiei cinetice dovedeşte între altele că în reacţiile de dehidrogenare şi hidrogenare hidrogenul şi alchenele se adsorb pe aceiaşi centrii activi.

Au fost deduse valorile constantelor cinetice şi a energiei reale de activare corespunzătoare reacţiilor pe suprafaţa metalului.

Notaţii:

a — raportul molar hidrogen/benzină,
G_0 — alchenele rezultate prin cracare,
G — alcanii rezultaţi prin hidrogenarea alchenelor cu masă moleculară mică,
K_i — constanta de echilibru de adsorbţie a substanţei precizată prin indice,
K_d, K_h, K_a — constantele de echilibru ale reacţiilor: dehidrogenare, hidrogenare, cracare pe centrii acizi,
K — constanta globală de echilibru,
k_M, k_A — constanta vitezei de reacţie pe centrii metalici, respectiv acizi,
k — constanta vitezei de reacţie,
M — hidrocarburile saturate din materia primă,
M_0 — alchenele rezultate prin dehidrogenarea hidrocarburilor din materia primă,
n_{0M} — alimentarea, gmoli/h,
p — presiunea totală în sistem,
p_i — presiunea parţială, indicele i corespunzînd substanţei la care ea se referă,
q — căldura de adsorbţie, cal/mol,
r — viteza de reacţie,
V_R — zona de reacţie exprimată, grame catalizator
ν — coeficient stoichiometric,
σ_A — centru acid,
σ_M — centru metalic.

Bibliografie

1. RAŞEEV, S. D. şi EL KHARASHI, S., Rev. Chim. **29**, nr. 9. 1978, p. 815
2. COONRADT, H. L. şi GARWOOD, W. E., Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Develop. **3**, nr. 1, 1964, p. 38—45.
3. LANGLOIS, G. E. şi SULLIVAN, R. F., Am. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem. prepr. **14**, nr. 4, 1969, p. 8.
4. MASOLOGITES, L. P. şi BECKBERGER, L. R., Oil Gas J., **71**, nr. 47, 1973, p. 49.
5. SHULZ, H. F. şi WEITKAMP, J. H., Ind. Eng. Chem. Proc. Res. Develop., **11**, nr. 1, 1972, p. 46.
6. WEITKAMP, J. H. şi SHULZ, H. F., J. of Catal., **29**, nr. 2, 1973, p. 361.
7. BEELIN, J.M. şi PONEK, V.J. of Catal., 28, nr. 3, 1973, p. 376.
8. SULLIVAN, R. F., J. of Catal., **3**, nr. 2, 1964, p. 183.
9. EASTWOOD, S. C. ş.a., Proc. 8th World Petrol. Congr., Moscova, 1971, Sect. III.
10. PAUSING, W. F., Am. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem. prepr., **9**, nr. 3, 1964, p. 63.
11. THOMAS, C. L. şi McNELIS, E. S., Proc. 7th World Petrol. Congr., Mexic, 1967, Sect. IB, p. 161.
12. VOORHIES, A. şi HATCHER, W. J., Ind. Eng. Chem. Proc. Res. Develop., **8**, nr. 4, 1969, p. 361.
13. BRUCE, E. şi STANGELAND, Ind. Eng. Chem. Proc., Des. Develop., **13**, nr. 1, 1974, p. 71.
14. OROCICO, D. J., Gidrogenizaţioniie proţesî v neftepererabotke, Ed. Himia, Moscova, 1971.
15. BLOCH, H. S. ş.a. J. Am. Chem. Soc., **68**, nr. 1, 1946, p. 153.
16. TIJIMA, K. ş.a., Bull. Japan Petrol Inst., **5**, 1963, p. 1.
17. HAENSEL, V. ş.a., Proc. 3rd World Petrol. Congr., New York, 1959, Sect. III.
18. WELKER, J., J. Chem. Technik, **17**, nr. 4, 1965, p. 213.
19. EL KHARASHY, S., Teză de doctorat, I.P.G.-Ploieşti, 1978.
20. ANTIPINA, T. V., Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R., **53**, 1946, p. 47.

* * *

brevete

VOPSEA PENTRU SUPRAFEŢE METALICE
BREVET R.S.R. Nr. 66391

Prezenta invenţie se referă la o vopsea pentru suprafeţe metalice cu caracteristici superioare.

Vopseaua pentru suprafeţe metalice este constituită din copolimer clorură de vinil — acetat de vinil 80:20, în proporţie de 10—35%, gudron de huilă deshidratat, în proporţie de 5—18% şi pigmenţi anorganici în proporţie de 15—25% aleşi din grupa constituită din cromat de zinc în proporţie de 3—15%, oxid roşu de fier în proporţie de 10—16%, silicocromat bazic de plumb în proporţie de 15—20% şi pastă de aluminiu în proporţie de 10—20%, restul pînă la 100% fiind reprezentat de solvenţi aleşi din grupa constituită din metiletilcetonă, acetat de butil şi toluen, procentele fiind exprimate în greutate.

Vopseaua pentru suprafeţe metalice conform invenţiei prezintă următoarele avantaje:

— dă o uscare rapidă a peliculei;
— are o productivitate rapidă la aplicare;
— prezintă posibilităţi multiple de aplicare a peliculei, cu pensula, cu rola sau prin pulverizare cu pistolul cu aer şi fără aer;
— are aderenţă şi flexibilitate foarte bună atît pe suport sablat, cît şi pe suport nesablat;
— este mai accesibilă decît vopselele cu copolimer vinilic sau cu răşină epoxi, curente;
— are o rezistenţă bună în climat maritim.

Dosar nr.: 85.627
Data înregistrării: 15.04.1976 Int. Cl.[2]: C 09 D/3/74
Data publicării: 15.08.1978

Titular:
Întreprinderea de lacuri şi vopsele „Policolor", Bucureşti

DERIVAT DE CICLOHEXILAMINĂ ŞI PROCEDEU DE PREPARARE A ACESTUIA
BREVET R.S.R. Nr. 65702

Prezenta invenţie se referă la un derivat de ciclohexilamină şi la un procedeu de preparare a acestuia, utilizat ca inhibitor volatil de coroziune.

Derivatul, conform invenţiei, este un compus cu formula generală:

$$(C_4H_{11}NH_3^+)_2CO_3^{-2},$$

cu punctul de topire 119—120°C, cu aspect cristalin, solubil în apă şi alcooli inferiori sau în amestecul acestora.

Derivatul se obţine prin aducerea în reacţie a ciclohexilaminei cu bioxid de carbon cu debit orar de 30—50 l/h, reactanţii fiind luaţi în raport molar de 1:1—1,3 la temperatura camerei. Amestecul de reacţie este prelucrat în mod cunoscut, în vederea separării produsului de reacţie.

Invenţia prezintă următoarele avantaje:

— lărgeşte gama compuşilor chimici care pot fi utilizaţi ca inhibitori volatili de coroziune sau la obţinerea unor agenţi dezincrustanţi pentru toate circuitele de răcire, care utilizează drept fluid de lucru apa;
— procedeul de preparare a compuşilor prezentaţi se realizează în mod simplu;
— necesită aparatură simplă şi materii prime accesibile;
— conduce la randamente de peste 90%.

Dosar nr. 76514
Data înregistrării: 03.11.1973
Data publicării: 03.08.1978 Int. Cl.[2]: C 07 C 13/00

Titular:
Întreprinderea de coloranţi „Colorom" Codlea

CONSTANTIN BUDEANU
GEORGETA RUSU
ZENAIDA COJOCARU
MIRCEA RUSAN

Sinteza și acțiunea antifungică, antilevurică și antimicrobiană a unor noi 3-(benzimidazolil-2-mercaptometil)-5-mercapto-1,2,4-triazoli-4-substituiți

D.C. 547.792.3 : 615.779

Taking into account the biological importance of the triazolic compounds, this paper deals with the synthesis of some new-3-(benzymidazolyl-2-mercaptomethyl)-5-mercapto-1,2,4-triazolyl-4-substituted through ring formation in a medium of sodium hydroxide of the appropriate 1-acyl-tiosemicarbazides-4-substituted and their phisico-chemical characterization. The compounds obtained had been tested from the point of view of the antifungic, antilevuric and antimicrobic action.

Într-o lucrare anterioară [1], prin condensarea hidrazidei acidului benzimidazolil-2-mercaptoacetic cu aldehide aromatice, s-au obținut o serie de hidrazidone noi și s-a constatat că unii dintre acești derivați de 2-mercaptobenzimidazol exercită o acțiune citostatică apreciabilă asupra tumorilor grefate pe animale de experiență.

În altă lucrare [2], s-a sintetizat o serie nouă de 1-(benzimidazo-2′-il-mercapto-acetil)-tiosemicarbazide-4-substituite și s-a constatat că manifestă un efect inhibitor ridicat asupra mitozei celulei vegetale.

Într-o lucrare anterioară [3], s-a sintetizat o serie nouă de 5-mercapto-1,2,4-triazoli-3,4-disubstituiți și s-a constatat că unii dintre noii compuși obținuți stimulează activitatea amilazei și a lipazei.

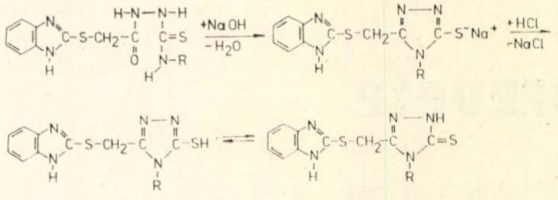
În literatura de specialitate, sînt menționate multe lucrări [4—10] referitoare la acțiunea sedativă, hipnotică, hipotensivă, diuretică, antifungică, bacteriostatică și citostatică a unor compuși triazolici.

Pornind de la aceste constatări, în această lucrare, se prezintă sinteza unor noi derivați de 2-mercaptobenzimidazol conținînd în moleculă și nucleul 1,2,4-triazolic, în vederea studierii activității lor antifungice, antilevurice și antimicrobiene.

Pentru obținerea derivaților de 5-mercapto-1,2,4-triazol sînt indicate în literatură [11—17] mai multe metode.

În lucrări anterioare [3, 18], s-a obținut o serie de noi mono-, di- și poli (5-mercapto)-1,2,4-triazoli-3,4-disubstituiți din 1-acil-tiosemicarbazide-4-substituite sub acțiunea hidroxidului de sodiu.

Ținînd seama de cele menționate prin încălzirea a cinci 1-(benzimidazol-2′-il-mercapto-acetil)-tiosemi - carbazide-4-substituite cu o soluție de hidroxid de sodiu 2 N și apoi prin acidularea mediului de reacție, după răcire, cu o soluție diluată de acid clorhidric, s-a reușit să se ciclizeze gruparea 1-acetil-tiosemicarbazidică într-un inel triazolic și să se obțină pe această cale 5-mercapto-1,2,4-triazolii-3,4-disubstituiți corespunzători după următoarea schemă:



Produșii sintetizați au structură cristalină, sînt incolori, solubili în hidroxizi alcalini, dimetilformamidă și dimetilsulfoxid. Sînt solubili la cald în alcool metilic și alcool etilic. Purificarea acestor compuși s-a făcut prin recristalizare din alcool etilic la fierbere.

Formulele de structură, temperaturile de topire și rezultatele analizelor 3-benzimidazolil-2′-mercaptometil)-5-mercapto-1,2,4-triazolilor-4-substituiți sînt date în tabelul 1.

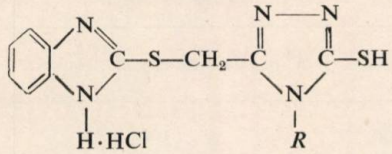
Temperaturile de topire ale derivaților triazolici care conțin restul aril în poziția 4 sînt superioare celui cu restul alilic.

În vederea confirmării structurii noilor compuși sintetizați s-a efectuat analiza spectrală IR. Studiul spectrelor IR s-a făcut prin comparație cu cel al tiosemicarbazidelor de plecare.

În spectrele acestor compuși nu se găsește banda caracteristică vibrației de valență SH (care apare în domeniul 2 500—2 600 cm^{-1}); de aici se desprinde concluzia că în stare solidă, mercaptotriazolii posedă o structură tionică. Se mai constată absența benzii din domeniul 1 660 și 1 700 cm^{-1} care caracterizează carbonilul amidic, ceea ce confirmă faptul că ciclizarea a avut loc. În domeniul 1 400—1 460 cm^{-1} apare banda ce poate fi atribuită grupării $H_2C = S$ ciclice.

Tabelul 1

FORMULELE DE STRUCTURĂ, TEMPERATURILE DE TOPIRE ŞI REZULTATELE ANALIZELOR 3-(BENZIMIDAZOLIL-2′-MERCAPTOMETIL)-4-*R*-5-MERCAPTO-1,2,4-TRIAZOLILOR SINTETIZAŢI



Nr. compus	R	Formula brută şi masa moleculară	p.t. °C	Randament %	N %	
					calculat	găsit
1	$-C_6H_5$	$C_{16}H_{13}N_5S_2 \cdot HCl$ 375,90	238–240	90,4	18,63	18,51
2	$-C_6H_4-CH_3(o)$	$C_{17}H_{15}N_5S_2 \cdot HCl$ 389,92	214–216	65	17,96	17,75
3	$-C_6H_4-CH_3$ (*m*)	$C_{17}H_{15}N_5S_2 \cdot HCl$ 389,92	202–203	70	17,96	18,12
4	$-C_6H_4-CH_3$ (*p*)	$C_{17}H_{15}N_5S_2 \cdot HCl$ 389,92	199–200	75	17,96	17,75
5	$-CH_2-CH=CH_2$	$C_{13}H_{13}N_5S_2 \cdot HCl$ 339,86	188–190	70	20,67	20,39

În figura 1 sînt prezentate principalele benzi care caracterizează spectrul de absorbţie IR al 3-(benzimidazolil-2′-mercaptometil)-4-fenil-5-mercapto-1,2,4-triazolului.

În spectrele IR ale celorlalţi compuşi mercaptotriazolici, se regăsesc aceleaşi benzi caracteristice.

Testarea acţiunii biologice

Compuşii mercaptotriazolici obţinuţi au fost testaţi din punct de vedere al acţiunii antifungice, antilevurice — cunoscută fiind remarcabila activitate a unor compuşi din această clasă asupra unor fungi şi levuri [7, 8]. De asemenea, s-a cercetat activitatea antimicrobiană a acestor compuşi.

Testarea activităţii antifungice a compuşilor sintetizaţi s-a efectuat pe următoarele *suşe* de ciuperci: *Aspergillus flavus, Penicillium mickzinski, Helminthosporium allii, Spicaria grisela.*

Aceşti fungi au fost cultivaţi pe mediul de cultură *Czapek agarizat.*

Suspensiile de fungi s-au realizat în ser fiziologic steril, doza de inoculare pe mediu de cultură, fiind diluţia 1/100. Culturile de fungi s-au termostatat la 24°, C timp de 120 h. Substanţele cercetate au fost incluse în mediu de cultură în concentraţii diferite: 1 000 mcg/ml mediu de cultură, 500 mcg/ml şi 250 mcg/ml mediu de cultură.

În tabelul 2 sînt prezentate rezultatele testării activităţii antifungice a mercaptotriazolilor sintetizaţi, exprimate prin concentraţiile minime inhibitorii ale compuşilor testaţi.

Din tabel se constată că cei mai sensibili germeni test faţă de substanţele luate în studiu s-au dovedit a fi: *Trichotecium roseum* şi *Helminthosporium allii,* iar cel mai puţin sensibil este *Aspergillus flavus.*

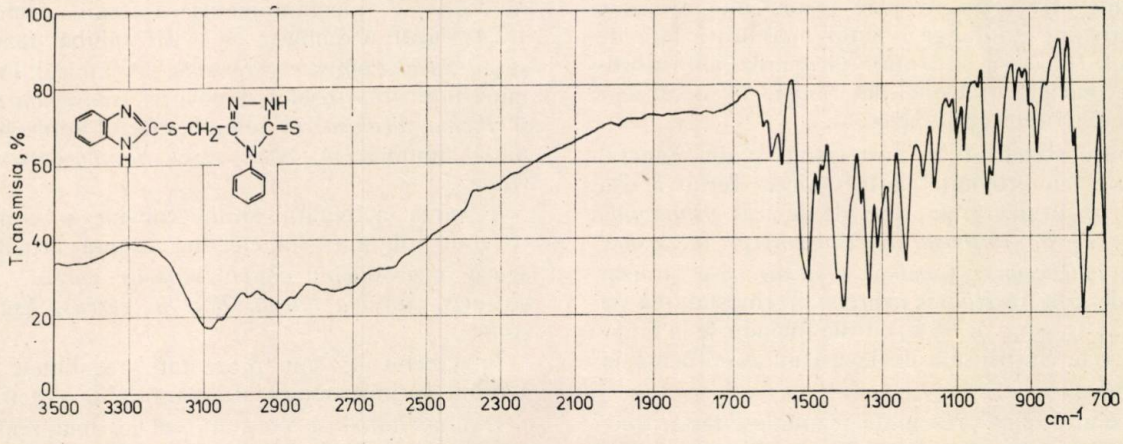


Fig. 1. Spectrul de absorbţie în IR al 3-(benzimidazolil-2′-mercaptometil)-4-fenil-5-mercapto-1,2,4-triazolului.

Tabelul 2

CONCENTRAȚIILE MINIME INHIBITORII ALE UNOR DERIVAȚI TRIAZOLICI SINTETIZAȚI, LA DURATA DE DEZVOLTARE A MARTORILOR mcg/ml

Compus	*Aspergillus flavus*, 48 h	*Penicillium mickzinski*, 72 h	*Helminthosporium allii*, 144 h	*Trichotecium roseum*, 120 h	*Spicaria grisela*, 72 h
I	>1000	>1000	>1000	500–1000	>1000
II	>1000	>1000	500–1000	<250	>1000
III	>1000	>1000	>1000	<250	>1000
IV	>1000	>1000	>1000	250–500	250–500
V	>1000	500–1000	500–1000	1000	500–1000

Tabelul 3

CONCENTRAȚIA MINIMĂ INHIBITORIE A UNOR DERIVAȚI TRIAZOLICI mcg/ml

Compus	*Hansenula anomala*		*Pichia farinosa*		*Saccharomyces cerevisiae*		*Candida pulcherima*		*Candida albicans*	
	24 h	96 h	24 h	96 h	24 h	96 h	24 h	96 h	24 h	96 h
1	<250	<250	250–500	>1000	<250	250–500	<250	>1000	250–500	>1000
2	<250	>1000	500–1000	>1000	<250	<250	500–1000	>1000	>1000	>1000
3	250–500	>1000	250–500	>1000	<250	250–500	250–500	>1000	500–1000	>1000
4	<250	<250	<250	<250	<250	>1000	<250	>1000	500–1000	>1000
5	500–1000	>1000	>1000	>1000	<250	>1000	>1000	>1000	>1000	>1000

Tabelul 4

ACTIVITATEA ANTIMICROBIANĂ A UNOR 5-MERCAPTO-1,2,4-TRIAZOLI SUBSTITUIȚI

Compus	*Staphylococcus aureus*	*Bacillus antracis*	*Sarcina lutea*	*Bacillu cereuss*	*Escherichia colli*
	C.M.I. (mcg/ml)				
I	>1000	<250	500–1000	<250	>1000
II	>1000	<250	500–1000	<250	>1000
III	>1000	<250	500–1000	<250	>1000
V	>1000	<250	500–1000	<250	>1000

Cel mai activ s-a dovedit a fi: 3-(benzimidazolil-2′-mercaptometil)-4- (*m*- tolil) -5-mercapto- 1,2,4-triazolul (III). Compușii similari care conțin grupa metil în pozițiile orto respectiv para a nucleului benzenic au o activitate antifungică puțin modificată față de compusul III (ușor scăzută). Gruparea alil substituită pe nucleul triazolic determină, în acest caz scăderea activității antifungice.

Compușii sintetizați au fost testați și din punctul de vedere al activității antilevurice. Testarea s-a efectuat pe următoarele sușe de levuri: *Hansenula anomala, Pichia farinosa, Saccharomyces cerevisiae, Candida pulcherima, Candida albicans.* S-a utilizat mediul de cultură *Hansen agarizat*. Termostatarea s-a făcut la 28°C, timp de 96 h, citirile făcîndu-se la interval de 24 h. Suspensiile de levuri au fost făcute în ser fiziologic.

În tabelul 3, sînt prezentate rezultatele testării acțiunii antilevurice exprimate prin concentrațiile minime inhibitorii ale compușilor triazolici testați.

Din acest tabel, se observă că sușele de levuri *Hansenula anomala* și *Saccharomyces cerevisiae* s-au dovedit a fi sensibile la acțiunea compusului I: 3-(benzimidazolil-2′ -mercaptometil) -4- fenil- 5-mercapto-1,2,4-triazol. Compușii II și III inhibă dezvoltarea sușei *Saccharomyces cerevisiae*. Compusul IV determină inhibarea sușelor de levuri: *Hansenula anomala* și *Pichia farinosa*, în schimb, efectul antilevuric este mult diminuat în cazul sușei *Saccharomyces cerevisiae* .

Testarea activității antimicrobiene a compușilor triazolici obținuți s-a efectuat asupra următoarelor specii microbiene: *Staphylococcus aureus, Bacillus antracis, Sarcina luteea, Bacillus cereus, Escherichia colli.*

În tabelul 4, sînt prezentate rezultatele testării acțiunii antimicrobiene ale compușilor sintetizați.

Din tabelul 4 se constată că cei mai sensibili la acțiunea exercitată de toți triazolii sintetizați s-au dovedit a fi: *Bacillus antracis* și *Bacillus cereus.*

Concluzii

S-au sintetizat o serie de 3-(benzimidazolil-2-mercaptometil)-5-mercapto-1,2,4-triazoli-4-substituiţi prin ciclizarea în mediu de hidroxid de sodiu a aciltiosemicarbazidelor corespunzătoare.

S-a determinat structura noilor derivaţi de 2-mercaptobenzimidazol, conţinînd în moleculă şi nucleul 1,2,4-triazolic, pe baza analizei chimice şi spectrale în IR.

S-au efectuat testări ale compuşilor sintetizaţi, din punctul de vedere al activităţii antifungice, antilevurice şi antimicrobiene şi s-a constatat o acţiune apreciabilă faţă de anumiţi fungi, suşe de levuri şi anumite specii microbiene.

Bibliografie

1. BUDEANU, C. H., RUSU, G., COJOCARU, Z. şi NISTOR, C., Rev. Med. chirurgicală, **LXXX**, nr. 4, 1976, p. 605.
2. BUDEANU, C. H., RUSU, G., COJOCARU, Z. şi NISTOR, C., Bul. Inst. polit. Iaşi, tom. XXII (XXVI), Sec. II, Chimie şi inginerie chimică, fasc. 3—4, 1976, p. 64—67.
3. BUDEANU, C. H., CIUGUREANU, C., An St. Univ. Iaşi, S.n.s.I c. chimie, **XIV**, fasc. 1, 1968, p. 81.
4. PESSON, M., Fr. M. 1559 (1962); Chem. Abstr. **59**, 1963, p. 6423
5. LANGE, J. şi TONDYS, H., Pol. J. Pharmacol. Pharm, **27**, 1963, p. 211—216.
6. POLYA, J., Nature, **176**, 1955, p. 1175.
7. PESSON, M., Fr. 1, 273 881 (1962); Chem. Abstr. **57**, 1962, p. 9860.
8. ZSOLNAI T., Chm. Abstr. **57**, 1962, p. 12355.
9. SCIUKINA, M. N., Doklad Akad. Nauk. S.S.S.R. **89**, 1952, p. 981.
10. YAMAMOTO, J., KARYA, K., HANO, K., Chem. Pharm Bull. (Tokio), **17**, 3, 1969. p. 539.
11. MARCKWALD, W., BOTT, A., Ber. dtsch. Chem. Ges. **29**, 1896, p. 2914.
12. HOGGARTH, E., J. Chem. Soc. (London), 1949, p. 1160; Chem. Abstr. **44**, 1950, p. 2515.
13. FROMM, E., TRNKA, A., Liebigs. Ann. Chem., **442**, 1924, p. 150.
14. GODEFROIS, E. F., WITTLE, E. L., J. Org. Chem., **21**, 1956, p. 1162.
15. POSTOWSKI, I. E., VERESCEAGHINA, N. N., Zhur. Obshchei Khim. **26** (88), **9**, 1950, p. 2583.
16. MATEI, I., COMĂNIŢĂ, E., Bul. Inst. polit. Iaşi, s.n. T. XII (XVI), Fasc. 3—4, 1966, p. 175.
17. MATEI, I., COMĂNIŢĂ, E., Bul. Inst. polit. Iaşi, s.n. T. XIII (XVII) fasc. 1—2, 1967, p. 269.
18. BUDEANU, C. H., An. şt. Univ. Iaşi, s.n. s. I, C-Chimie, T. XIII, fasc. 2, 1967, p. 179.

* * *

recenzie

M. W. RANNEY: Lubricant Additives. Recent Developments. **Aditivi pentru uleiuri lubrifiante. Progrese recente.** Noyes Data Corporation, Park Ridge, New Jersey, S.U.A., 1978, XI + 339 pag.

Lucrarea cuprinde informaţii detaliate privind aditivii pentru uleiurile lubrifiante, tehnologia de fabricare şi întrebuinţările lor, pe baza a 197 de brevete S.U.A., înregistrate între ianuarie 1976 şi iunie (inclusiv) 1977. Volumul conţine opt capitole. În primul capitol se tratează aditivii dispersanţi şi detergenţi. Aceştia sînt prezentaţi în funcţie de structura lor chimică, care poate fi pe bază de: anhidridă succinică, fenol, poliolefine modificate sau alte tipuri de aditivi, conţinînd metale. În total sînt descrişi 43 de compuşi, fiecare dintre aceştia, de cele mai multe ori, pe baza unui singur brevet. Pentru un aditiv se prezintă formula chimică, reacţiile prin care acesta se obţine, modul de lucru pentru realizarea reacţiei de sinteză şi, în cazurile în care sînt date disponibile, alte proprietăţi în legătură cu întrebuinţarea aditivului: stabilitatea la oxidare, tendinţa de a forma emulsii, proprietăţile de a acţiona ca dispersant, rezultatele încercărilor pe motor etc. Capitolul al doilea este destinat expunerii inhibitorilor de oxidare şi de coroziune. Enunţarea celor 21 de compuşi, care acţionează în calitate de antioxidanţi sau inhibitori de coroziune, este realizată pe grupe, astfel: inhibitori ai procesului de ruginire, inhibitori antioxidanţi şi de coroziune, pasivatori conţinînd cupru, compoziţii conţinînd esteri sintetici şi alte fluide sintetice (fluide perfluorurate şi fluide polifeniltioeterice). Fiecare compus este prezentat conform procedurii descrise anterior.

Aditivii pentru îmbunătăţirea indicelui de viscozitate şi alţi aditivi, constituie obiectul capitolului următor, în care sînt evidenţiaţi 17 compuşi, în cea mai mare parte de tipul polimerilor şi copolimerilor. Pe lîngă proprietatea principală pe care trebuie s-o prezinte aceşti aditivi, este nevoie să posede şi o stabilitate termică ridicată şi să confere uleiurilor o stabilitatea corespunzătoare vîscozităţii în timp. Dintre aditivii descrişi se relevă aceia provenind din alchene şi diene, precum şi cei de tipul polimetacrilaţilor şi copolimerii care conţin amine şi halogeni etc. Următoarele capitole expun date recente privind aditivii care permit întrebuinţarea uleiurilor în condiţii extreme, fluide pentru transmisie automatică şi fluide pentru prelucrarea metalelor.

Lucrarea conţine o multitudine de date şi pune în lumină preocupările cercetătorilor în acest domeniu de mare importanţă şi interes în industrie şi tehnică, în economie în general. Deşi fabricarea aditivilor se înscrie ca o producţie de mic tonaj, rolul lor este de neînlocuit în tehnica lubrifierii şi a preluării căldurii în unele procese de prelucrare a metalelor. Efectele economice pot fi remarcabile, prin găsirea unor aditivi eficienţi, mai cu seamă în cazul întrebuinţării uleiurilor în condiţii extreme.

Lucrarea este utilă cercetătorilor care lucrează în domeniul aditivilor, constituind o sursă de inspiraţie pentru abordarea unor noi direcţii de cercetare şi încercarea aditivilor pentru uleiuri lubrifiante.

I. OPRIŞ

GHEORGHE DĂNILĂ

Metode de preparare a 2-tiontiazolid-4-onelor

D.C. 547.789:615.7

The study deals with the main methods of synthesis of 2-tion-tiazolide-ones, a group of chemical compounds that are important due to the farmacological properties of some of its representatives.

Studiile efectuate în ultimii ani în seria derivaţilor 2-tiontiazolid-4-onei au dus la evidenţierea unor remarcabile însuşiri farmacologice la unii dintre aceşti compuşi. Astfel, în funcţie de natura radicalilor din poziţiile 3 şi 5, derivaţii 2-tiontiazolid-4-onei pot prezenta proprietăţi anticonvulsivante [1], antitiroidiene [2], antihelmintice [3], antivirale [4], antimicrobiene [5].

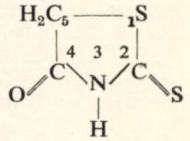
2-Tiontiazolid-4-ona a fost sintetizată pentru prima oară în anul 1877 de N e n c k i prin reacţia la cald în soluţie apoasă a acidului monocloracetic cu tiocianatul de amoniu [6]:

$$ClCH_2COOH + 2H_4NCNS + H_2O \rightarrow$$

$$\rightarrow C_3H_3OS_2 + H_4NCl + CO_2 + 2NH_3$$

Datorită culorii şi caracterului acid, compusul sintetizat a fost denumit de autor acid rodaninic (Rodaninsäure).

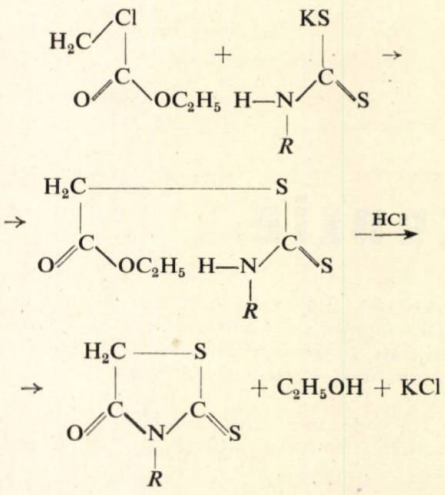
Deoarece prin hidroliza alcalină a acidului rodaninic se obţine ca produs principal acidul tioglicolic, N e n c k i a considerat noul compus sintetizat ca derivat al acestui acid, cu formula brută $C_3H_3OS_2$. Mai tîrziu M i o l a t i demonstrează că acidul rodaninic este un derivat tiazolidinic ce conţine exocicli la atomii de carbon din poziţiile 2 şi 4, atomii de sulf respectiv oxigen [7]:



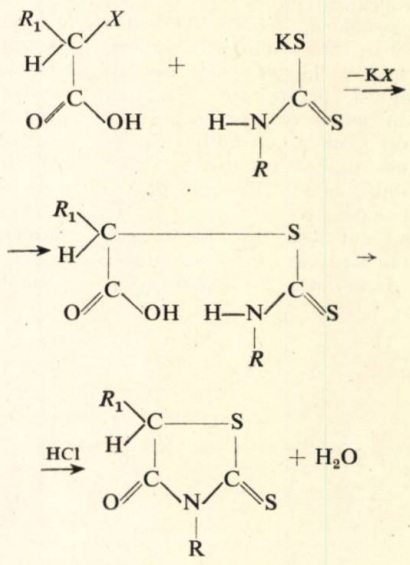
Pentru prepararea 2-tiontiazolid-4-onelor se folosesc în mod obişnuit trei metode:

1. *Metoda ditiocarbamaţilor*

Prin reacţia monocloracetatului de etil cu ditiocarbamatul de amoniu M i c l a t i a obţinut 2-tiontiazolid-4-ona cu un randament de 70—80% [7]. H o l m b e r g [8] generalizează metoda lui M i o l a t i folosind în sinteză ditiocarbamaţi -N-substituiţi reuşind în felul acesta să obţină 2-tiontiazolid-4-one N substituite:



Sintetizarea de 2-tiontiazolid-4-one substituite în poziţiile 3 şi 5 se poate realiza prin reacţia ditiocarbamaţilor-N-substituiţi cu acizi α-halogen- α-alchil (sau aril)-acetici după schema [9—12]:



$R = R_1$ = alchil, aril; X = halogen

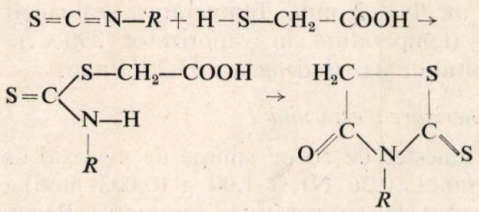
Aminoacizii prezentînd în structura lor gruparea amină liberă pot reacţiona cu sulfura de carbon în mediu alcalin, apoi cu acidul monocloracetic (sub formă de sare sau ester) cînd se formează ditiocarbamaţii corespunzători, prin a căror ciclizare se ajunge la derivaţi N-substituiţi ai 2-tiontiazolid-4-onei.

Datorită variatelor şi în acelaşi timp valoroaselor proprietăţi biologice pe care le prezintă aminoacizii, aceştia au fost utilizaţi ca materie primă în sinteti-zarea de 2-tiontiazolidin-4-one în scopul urmăririi activităţii farmacologice ale noilor compuşi.

Dintre aminoacizii utilizaţi în sinteza de derivaţi ai 2-tiontiazolid-4-onei se enumeră: glicocolul [13], acidul α-aminobutiric [14, 15], acidul γ-aminobutiric [16, 17], acidul β-aminopropionic [18], β-alanina [19], fenilalanina [20], leucina, valina, tirozina, acidul *p*-aminobenzoic, acidul *p*-aminosalicilic [21], norleucina [22], lisina [23], arginina [24], triptofanul [25].

2. *Metoda izotiocianaţilor*

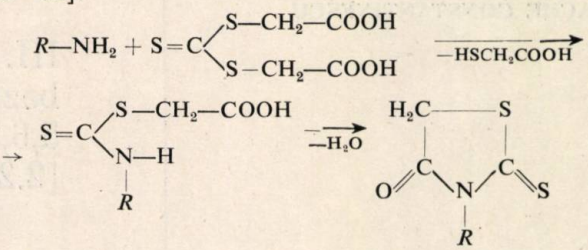
Prin reacţia acidului mercaptoacetic cu izotiocianaţi se obţin cu bune randamente 2-tiontiazolid-4-one substituite la atomul de azot în funcţie de natura radicalului izotiocianatului [26—28]:



Pentru ciclizarea intermediarului ditiocarbamic la 2-tiontiazolid-4-ona corespunzătoare se poate folosi acidul acetic, anhidrida acetică sau acidul clorhidric.

3. *Metoda acidului tiocarbonilditioglicolic*

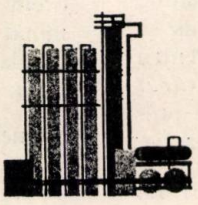
O metodă uzuală de preparare a 2-tiontiazolid-4-onelor substituite la atomul de azot din poziţia 3 constă în reacţionarea aminelor primare cu acidul tiocarbonilditioglicolic, cînd are loc eliminarea unei molecule de acid mercaptoacetic urmată de ciclizarea S-carboximetilditiocarbamatului format [10, 27, 29—32]:



Un exces de amină poate duce la eliminarea unei a doua molecule de acid mercaptoacetic obţinîndu-se în final o tiouree simetrică care impurifică produsul tiazolidinic. Evitarea formării produsului poate fi realizată prin folosirea în sinteză a unui exces de acid tiocarbonilditioglicolic şi adăugarea aminei în mici porţiuni la masa de reacţie [32].

Bibliografie

1. ZAPADNYUK, V. G., Farmak. i. toxik. nr. 4, 1961, p. 416—421.
2. PINCHEVSKAYA, I. V., BARILYAK, I. K., Farmak. i toxik. nr. 6, 1964, p. 543—546.
3. LELAND, E. S., KLING, M. J., J. Parasitol. **53**, 1967, p. 20—25.
4. EGGERS, J. H., KOCH, A. M., FURST, A., DOYLE, D. G. J., FOLKERS, K., Science, **167**, nr. 3916, 1970, p. 294—297.
5. DĂNILĂ, GH., Revista Medico-chirurgicală, **53**, nr. 2, 1976, p. 279—282.
6. NENCKI, M., J. prakt. Chem. **2**, nr. 16, 1877, p. 1—5.
7. MIOLATI, A., Ann. Chem. **262**, 1891, p. 82—88.
8. HOLMBERG, B., J. prakt. Chem. **79**, 1909, p. 264—266.
9. BASHOUR, J. T., Brevet S.U.A. nr. 2743211, 1956.
10. HOLMBERG, B., J. prakt. Chem. **81**, 1910, p. 451—464.
11. JENEY, E., ZSOLNAI, T., Brevet Hung. nr. 155654, 1969.
12. RAVAL, B. K., TRIVEDI, J. J., J. Indian Chem. Soc. **39**, 1962, p. 53—55.
13. TURKEVICH, N. M., TAGKITKEVICH, I. M., Zhur. Obshchei Khim. **29**, 1959, p. 1699—1702.
14. LADNA, L. Y., Farm. Zhur. (Kiev) **21**, nr. 4, 1966, p. 14—18.
15. TURKEVICH, M. M., LADNA, L. Y., Farm. Zhur. (Kiev), **23**, nr. 3, 1968, p. 31—34.
16. KASHKAVAL, T. J., Farm. Zhur. (Kiev), **22**, nr. 4, 1967, p. 58—61.
17. KASHKAVAL, T. J., Farm. Zhur. (Kiev), **23**, nr. 6, 1968, p. 20—22.
18. TURKEVICH, B. M., TATCHIN-KAPUSTVAK. S. M., Fiziol. Aktiv. Veschestva, **2**, 1969, p. 108—111 (C.A. 1970, **72**, p. 121—421).
19. TURKEVICH, B. M., Sintez Prirodn. Soedin., Ikh Analogon i Fragmentov, Akad. Nauk S.S.S.R., otd. Onshch. i Tekhn. Khim. 1965, p. 205—208 (C.A. 1966, **65**, p. 7164).
20. KOPIICHUK, I. I., Farm. Zhur. (Kiev), **24**, nr. 4, 1969, p. 26—29.
21. ZUBER, F., SORKIN, E., Helv. Chim. Acta **35**, 1952, p. 1744—1747.
22. TURKEVICH, M. M., KOVALIV, Y. D., Farm. Zhur. (Kiev) **23**, 1968, p. 47—49.
23. TURKEVICH, B. M., KOVALIV, Y. D., Farm. Zhur. (Kiev) **21**, 1966, p. 22—27.
24. KOVALIV, Y. D., Farm. Zhur. (Kiev), **23**, 4, 1968, p. 22—27.
25. KOPIICHUK, I. I., Farm. Zhur. (Kiev), **21**, 5, 1966, p. 3—6.
26. BARANOV, S. N., GRISUK, A.P. Brevet U.R.S.S. **119** 529, 1959.
27. KNOPOVA, V., ANTES, K., Chemické Zvesti, **26**, 6, 1972, p. 527—532.
28. ZUBENKE, V. G., TURKEVICH, N. M., Zhur. Obshchei Khim., **27**, 1957, p. 3275—3278.
29. BROWN, C. F., BRADSHER, K. C., MORGAN, E. C., TETENBEUM, M., WILDER, P., J. Am. Chem. Soc., **78**, 1956, p. 384—388.
30. FRANKEVICH, S., Farm. Zhur. (Kiev), **21**, 4, 1966, p. 27—30.
31. SYTNICP, Z., NATANSON, S. V., DEICHMEISTER, V. M., ZHILINA, D. L., Zhur. Obshchei Khim., **22**, 1952, p. 705—711.
32. ZUBARAVSKII, V. G., TURKEVICH, N. M., Zhur. Obshchei Khim. **27**, 1957, p. 2177—2183.



FLORIN IORDACHE
FILIP PETRU
TACHE CONSTANTINESCU

Derivați de biciclo[2.2.2.]octenă

III. Cinetica izomerizării în cataliză bazică a stereoizomerilor cu structură de 5,6,7,8-tetracarbometoxi-biciclo [2.2.2.] oct-2-enă

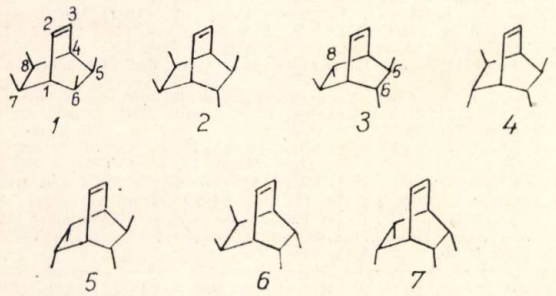
D.C. 541.632

The kinetics of base-catalysed isomerisation of all-exo-esther (1) is presented. The apparent rate constants, enthalpies and activation entropies, free energies and equilibrium constants are calculated.

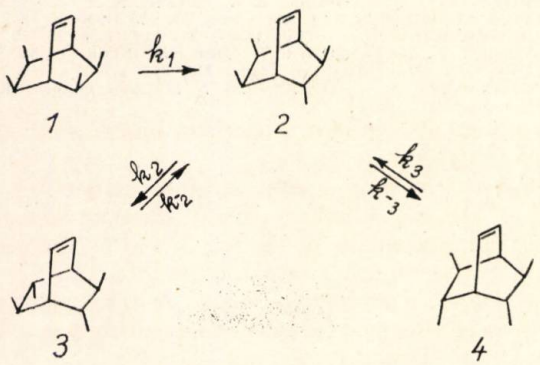
Acizii tetracarboxilici cu schelet biciclo [2.2.2] octanic își găsesc în ultimul timp utilizări în fabricarea de plastifianți.

Pentru a studia mai profund reacția de transesterificare cu etilenglicol a acestor acizi s-a propus obținerea și izolarea unor izomeri în care grupele carboxil să se afle în poziții sterice *cis-trans* diferite.

Sînt posibili șapte izomeri cu structură de tetracarbometoxibiciclo [2.2.2.]-oct.-2-enă (*1—7*).



Într-o lucrare anterioară [1] s-a arătat că metoxidul de sodiu în metanol transformă compusul *1* în izomerii *2*, *3*, *4*. Schimbarea în timp a proporțiilor dintre acești stereoizomeri este indicată în schema 1 de izomerizare:



Pentru a înțelege mai bine procesul *1→2* și relațiile de echilibru între *2*, *3*, și *4* autorii și-au propus să efectueze un studiu cinetic al izomerizării. Pentru aceasta s-a utilizat un microreactor din sticlă prevăzut cu manta și agitator magnetic, luînd măsuri de precauție împotriva umezirii amestecului de reacție. Determinările cinetice au fost făcute la 0, 10 și 20°C, iar datele de echilibru au fost obținute la 23, 40, 55 și 65°C. Datele experimentale sînt prezentate în tabelul 1.

Partea experimentală

Analiza gaz-cromatografică a fost efectuată pe un aparat Carlo Erba.

Coloana a fost realizată din 3% neopentilglicol-succinat pe chromosorb W silanizat (60—80 mesh) $l = 2$ m, $\Phi = 2$ mm. Temperatura coloanei a fost 220°C (temperatura în vaporizator 290°C.)

Debitul de gaz (hidrogen): 33,2 ml/min.

Izomerizarea esterului 1

Un amestec de 50 ml soluție de metoxid de sodiu în metanol (0,36 N) și 1,00 g (0,003 moli) ester *1* este agitat la temperatură constantă. Reacția este oprită prin barbotare de acid clorhidric gazos. Suspensia este evaporată în vid, iar reziduul se extrage cu clorură de metilen. Clorura de sodiu rezultată este filtrată și solventul evaporat, obținîndu-se 0,90—0,95 g (randament 90—95%) produs de izomerizare, care a fost analizat prin gaz-cromatografie. Datele experimentale au fost prelucrate pe un calculator HP 9830 A. Lucrînd la o concentrație constantă de bază, în exces, cinetica sistemului poate fi definită prin următoarele ecuații diferențiale:

$$\frac{d[1]}{dt} = -k_1[1] \quad (1)$$

$$\frac{d[2]}{dt} = k_1[1] + k_{-2} - [3] + k_{-3}[4] - (k_2 + k_3)[2] \quad (2)$$

$$\frac{d[3]}{dt} = k_2[2] - k_{-2}[3] \quad (3)$$

$$\frac{d[4]}{dt} = k_2[2] - k_{-3}[4] \quad (4)$$

Pentru prima treaptă a izomerizării *1→2* s-a considerat o cinetică de ordinul unu, iar constanta k_1 s-a determinat după metoda obișnuită de calcul.

Celelalte constante de viteză au fost calculate din setul de ecuații diferențiale (2) — (4), utilizînd de asemenea raporturile $\frac{k_i}{k_{-i}} = K_i$, constantele de echilibru determinate prin extrapolarea la 0, 10, și

Nota II a apărut în Rev. Roum. Chim., 20, nr. 2, 1975.

Tabelul 1

IZOMERIZAREA ESTERULUI 1

Temperatura, °C	Timp, h	1	2	3	4
0	0	100	—	—	—
	0,18	86,66	13,34	—	—
	0,5	73,7	26,00	0,3	—
	1	38,0	59,80	2,2	—
	3	2,5	82,80	13,2	1,5
	6	—	69,60	26,1	4,3
	12	—	54,30	47,4	7,3
	24	—	16,7	72,3	11,0
	34	—	8,2	77,6	14,2
10	0	100	—	—	—
	0,03	88,23	11,7	—	—
	0,07	69,60	30,39	—	—
	0,25	40,7	57,3	2,0	urme
	0,5	7,8	83,8	7,6	0,8
	1,5	—	68,7	27,3	4,0
	3	—	48,9	44,3	6,8
	6	—	19,5	68,7	11,8
	1	—	9,7	76,0	14,3
20	0	100	—	—	—
	0,025	76,76	23,24	—	—
	0,033	66,13	33,87	—	—
	0,05	8,32	42,27	0,4	—
	0,08	18,0	76,70	4,2	—
	0,13	5,40	86,75	7,3	0,75
	0,20	3,3	83,69	9,57	3,27
	1,00	—	43,20	48,92	7,7

20°C a datelor de echilibru de la temperaturi mai înalte. Folosind aproximații inițiale pentru k_2 și k_3, sistemul a fost rezolvat numeric.

Coeficientul de corelare (R) între datele experimentale și cele calculate a fost verificat pentru fiecare component după formula:

$$R = 1 - \frac{Sxy^2}{S^2}$$

unde:

$$Sxy^2 = \Sigma(y_{ie} - y_{ic})^2,$$

reprezintă dispersia în jurul curbelor calculate, iar

$$S^2 = \Sigma(y_{ie} - y)^2,$$

reprezintă dispersia datelor experimentale

y_{ie} — concentrații experimentale

y_{ic} — concentrații calculate

$$\bar{y} = \frac{1}{n} \Sigma y_{ie} \text{ concentrație medie}$$

Constantele k_2 și k_3 au fost succesiv corectate pînă la valori acceptabile ale coeficienților de corelare. Constantele de viteză verifică ecuația (2) în punctul maxim al curbei cinetice experimentale.

În tabelul 2 sînt redate valorile constantelor de echilibru.

Tabelul 2

VALORILE CONSTANTELOR DE ECHILIBRU

t,°C	K_2	K_3	Valori
23	20,70	7,41	Experimentale
40	21,545	7,75	
55	30,166	10,55	
65	42,47	15,3	
0	11,361	4,078	Extrapolate
10	14,19	5,075	
20	17,383	6,22	

Pe baza acestor date, prin metoda celor mai mici patrate, au fost stabilite următoarele expresii pentru constantele de echilibru.

$$\ln k_2 = -\frac{3\,374{,}4}{RT} + \frac{17\,201}{R}$$

$$\ln k_3 = -\frac{3\,355{,}4}{RT} + \frac{15\,082}{R}$$

Reprezentarea grafică a acestor funcții este redată în figurile 1 și 2.

Variația în timp a concentrațiilor izomerilor *1*, *2*, *3* și *4*, precum și curbele cinetice simulate de calculator, sînt prezentate în figurile 3, 4 și 5. Din figurile 3, 4 și 5 se desprind următoarele observații:

a. După o anumită perioadă de timp izomerul *1* dispare din sistem; curba lui corespunde la o cinetică de ordinul unu.

b. Curba cinetică a izomerului *2* este caracteristică unui intermediar în reacții consecutive.

c. Curbele cinetice ale izomerilor *3* și *4* arată că aceștia se acumulează în sistem.

Utilizînd valorile constantelor de echilibru și ale constantelor de viteză, au fost calculate entalpiile și entropiile, precum și energiile libere de activare (tabelul 3).

Tabelul 3*

t / r	0°	10°	20°
k_1	2,4 10^{-4}	1,19 10^{-3}	4,85 10^{-3}
$\Delta H_1^{\neq}$	22,307	22,287	22,267
$\Delta S_1^{\neq}$	6,8	6,729	6,66
$\Delta G_1^{\neq}$	20,40	20,383	20,316
k_2	1,69 10^{-5}	6,11 10^{-5}	1,95 10^{-4}
$\Delta H_2^{\neq}$	21,705	21,68	21,66
$\Delta S_2^{\neq}$	−1,31	−1,38	−1,45
$\Delta G_2^{\neq}$	22,063	22,076	22,091
k_{-2}	1,48 10^{-6}	4,31 10^{-6}	1,12 10^{-5}
$\Delta H_{-2}^{\neq}$	15,5	15,48	15,46
$\Delta S_{-2}^{\neq}$	−28,242	−28,313	−28,382
$\Delta G_{-2}^{\neq}$	23,21	23,493	23,776
k_3	2,55 10^{-6}	9,2 10^{-6}	3,18 10^{-5}
$\Delta H_3^{\neq}$	19,496	19,476	19,46
$\Delta S_3^{\neq}$	−12,82	−12,64	−12,723
$\Delta G_3^{\neq}$	22,931	23,057	23,184
k_{-3}	6,22 10^{-7}	1,81 10^{-6}	5,10 10^{-6}
$\Delta H_{-3}^{\neq}$	16,132	16,112	16,093
$\Delta S_{-3}^{\neq}$	−27,67	−27,746	−27,815
$\Delta G_{-3}^{\neq}$	23,688	23,965	24,245

* k sînt exprimate în s^{-1}, $\Delta H^{\neq}$ și $\Delta G^{\neq}$ în Kcal/mol^{-1} iar $\Delta S^{\neq}$ în Kcal/mol^{-1} grad.

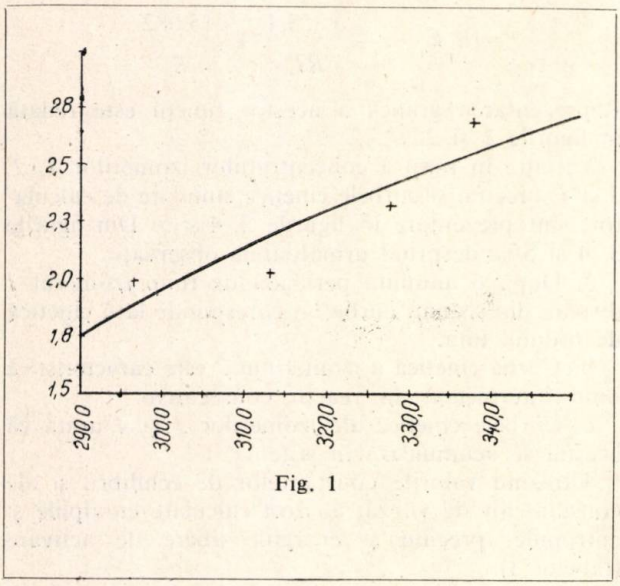


Fig. 1

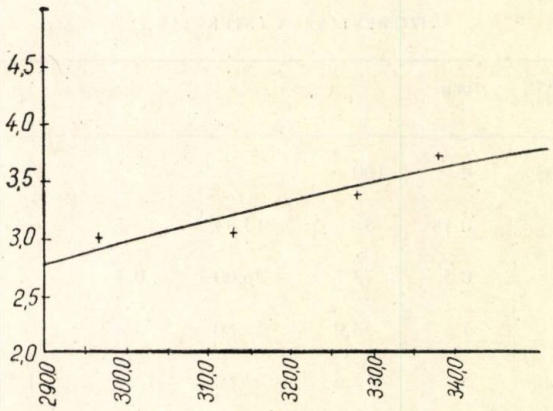


Fig. 2

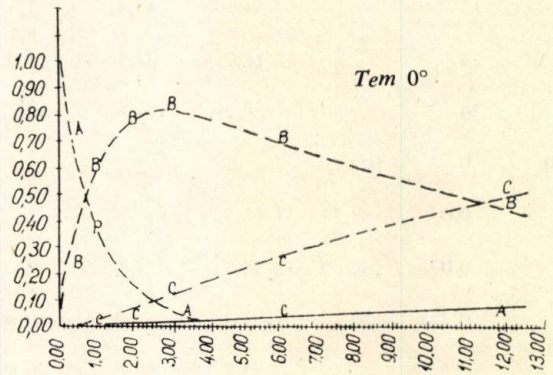


Fig. 3

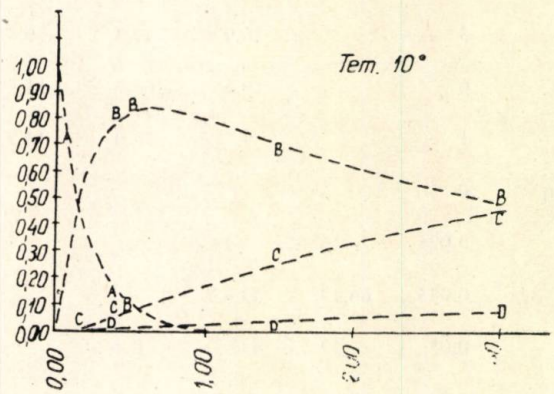


Fig. 4

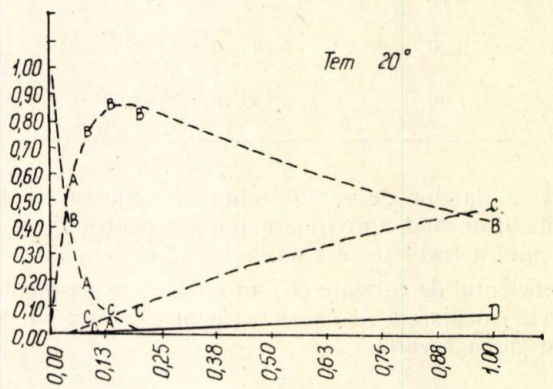


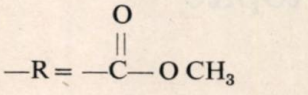
Fig. 5

Concluzii

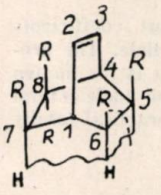
Din tabelul 3 se constată că valorile constantelor de viteză se înşiruie în următoarea ordine

$$k_1 > k_2 > k_3 > k_{-2} > k_{-3}$$

Această secvenţă poate fi corelată cu gradul împiedicării sterice a protonului extras de bază



Astfel:



— în izomerul *1* toate grupele carbometoxi sînt în *exo* şi protonul *endo* poate fi uşor extras din orice poziţie;

— în izomerul 2 sînt atacaţi preferenţial protonii mai depărtaţi de grupa endocarbometoxi (respectiv H7 şi H8), ceea ce explică formarea în cursul izomerizării lui *1* a stereoizomerilor *3* şi *4*.

De asemenea, grupa carbometoxi din poziţia 6 îngreuiează atacul anionului metoxid la protonul 7, în comparaţie cu atacul la protonul 8, ceea ce explică viteza mai mare de formare a izomerului *3* faţă de *4*.

— Vitezele de revenire ale izomerilor 3 şi *4* în intermediarul *2* sînt mai mici decît vitezele de izomerizare ale lui *2* în izomerii *3* şi *4*. Aceasta arată că protonii *exo* sînt mai puţin accesibili atacului bazei în comparaţie cu protonii *endo*, probabil datorită vecinătăţii punţii nesaturate. Acest efect steric al punţii C_1—C_2 explică în parte şi raportul ridicat k_1/k_2 (24,8 la 20°C).

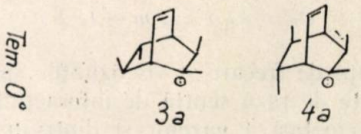
— Aparent nu există motive pentru ca protonii 7 şi 6 din izomerul *4* să reacţioneze mai greu cu anionul metoxid decît protonii 8 şi 6 din izomerul *3*.

La o examinare mai atentă a modelelor Dreiding se observă că în izomerul *3* substituenţii *endo* din poziţiile 6 şi 8 se pot roti liber, în timp ce în izomerul *4* substituenţii din poziţiile 6 şi 7 se împiedică steric reciproc. Se poate presupune de aceea că în izomerul *4* există o mai mare probabilitate ca grupele carbometoxi să-şi orienteze legăturile carbonil spre protonii vecini din *endo*, stabilind cu aceştia legături de hidrogen. Această supoziţie este întărită şi de compararea deplasărilor chimice ale protonilor *endo* în cei doi izomeri.

Pentru izomerul *3* *endo*-H deplasarea chimică este 3,18 p.p.m., iar pentru izomerul *4* are valoarea 3,30 p.p.m. În izomerul cu structura mai rigidă, *4*, protonii *endo* sînt deci mai dezecranaţi.

Legăturile de hidrogen intramoleculare din izomerul *4*, ar putea explica inerţia la inversie a grupelor carbometoxi 6 şi 7 faţă de grupele 6 şi 8 din izomerul *3*.

Un alt argument pentru care izomerul *3* revine mai rapid decît *4* în intermediarul *2* este legat de acceptarea mai uşoară a protonului de către anionul *3 a* (mai degajat steric) faţă de anionul *4 a*, împiedicat steric de grupa carbometoxi din poziţia 7:



Bibliografie

1. IORDACHE, F., CHIRALEU, F. şi AVRAM, M., Rev. Roum. Chim. **20** nr. 12, 1975, p. 233–240.

DAN CARTIANU

Calculul difuzivităților, al viscozității de forfecare și de volum și al conductivității electrice a sărurilor topite

D.C. 542.63 : 541.133 : 546.32/.33'131

A computer programme has been developed to calculate the transport coefficients of ionic melts according to the formulas derived in a previous article. The programme is designed for monovalent as well as divalent cations, that is for molten alkali halides and earth-alkali halides. However due to the assumption made of total ionic dissociation the programme should be used especially for the practical totally dissociated species, viz. for alkali halides.

Formulele pentru coeficienții de transport ai sărurilor topite derivate prezentate într-o lucrare anterioară [1] se bazează pe utilizarea potențialului interionic V și a funcțiilor de distribuție radială parțiale g.

Coeficienții de autodifuzie sînt exprimați în funcție de coeficienții de frecare ζ_m prin ecuația Stokes-Einstein

$$D_m = k_B T/\zeta_m, \; m = 1, 2 \qquad (1.1)$$

Coeficienții de frecare și viscozitățile sînt compuse dintr-o parte de rază scurtă de interacțiune preluată din teoria cinetică a gazelor și dintr-un termen de interacțiune interionică.

Programul este proiectat pentru cationi monovalenți și bivalenți adică pentru halogenuri alcaline și alcalino-pămîntoase.

Formulele pentru coeficienții de transport sînt deduse pornind de la ipoteza lui K i r k w o o d [4] a funcțiilor de distribuție netezite în timp pe durata unui pas în fenomenul de difuziune. Formulele se evaluează utilizînd potențialele interionice determinate din date asupra fazei solide [1] și funcțiile de distribuție radială parțiale obținute prin metode de calculator [5] prin utilizarea acelorași potențiale.

Singura restricție în complexitatea problemei o constituie faptul că datorită presupunerii făcute de disociere ionică totală programul trebuie utilizat în special pentru speciile disociate practic în întregime adică pentru halogenuri alcaline.

Coeficienții de frecare se compun dintr-o parte de interacțiune interionică și o parte cinetică.

$$\zeta_m = \zeta_m^S + \zeta_m^K, \qquad m = 1, 2$$

Partea de interacțiune interionică a coeficienților de frecare este obținută din integralele:

$$\Lambda_{mn} = \frac{4\pi}{3} \int_\tau^\infty \left(V''_{mn} + \frac{2}{r} V'_{mn} \right) g_{mn} r^2 \, dr \qquad (1.2)$$

Utilizînd notațiile (toate mărimile cu doi indici de mai sus sînt simetrice datorită simetriei potențialului de interacțiune interionică)

$$A_{mn} = 2^{\delta_{mn}} M_{mn} c_n \Lambda_{mn}, \quad m = 1,2, \; n = 1,2 \qquad (1.3)$$

în care M_{mn} este masa redusă a ionilor de tip m și n, δ_{mn} este simbolul Kronecker, c_n sînt concentrațiile ionilor de tip n, și definind $\delta = \zeta_1^S/\zeta_2^S$ și $\sigma = A_{12}\delta/(A_{11} + A_{12})$ ecuația care determină δ este $\delta^2 = (A_{11} + A_{12} + A_{12}\delta)/(A_{22} + A_{21} + A_{21}/\delta)$

sau

$$\sigma^2 - 2B_1\sigma - B_2 = 0 \qquad (1.4)$$

în care: $B_1 = A_{12}(A_{12} - A_{21})/2\,(A_{22} + A_{21})(A_{11} + A_{21})$

$$B_2 = A_{12}^2/(A_{22} + A_{21})\,(A_{11} + A_{12})$$

Coeficientul de frecare ζ_1^S este exprimat în funcție de σ prin

$$(\zeta_1^S)^2 = (A_{11} + A_{12})\,(1 + \sigma) \qquad (1.5)$$

Un parametru τ definit prin

$$V'(\tau) = 0 \qquad (1.6)$$

delimitează intervalele de variație ale argumentului în integralele care dau partea de interacțiune interionică a acestor coeficienți.

În funcție de acest parametru partea cinetică sau de ciocnire a coeficienților de frecare este:

$$\zeta_m^K = \sum_n (8/3)\tau^2 g_{mn}(\tau)\, c_n\, (2\pi\, M_{mn}\, k_B\, T)^{1/2} \qquad (1.7)$$

și a viscozității de forfecare este

$$\eta^K = \sum_m \sum_n \frac{5\, k_B}{8} \cdot \frac{1 + 4\,\pi c_n g_{mn}(\tau)\tau^3/15}{(4\pi k_B (T/M_m)^{1/2}\tau^2 g_{mn}(\tau) + 5\zeta_m^S/4\, M_m c_m} \qquad (1.8)$$

în care k_B este constanta lui Boltzmann și T temperatura absolută. Pentru viscozitatea de forfecare

$$\varphi^K = 0 \qquad (1.9)$$

Partea de interacţiune interionică a viscozităţilor de forfecare şi de volum este

$$\eta^S = \sum_m \sum_n (4\pi M_{mn}/30)\,(1/\zeta_m + 1/\zeta_n)\,c_n c_m \times$$

$$\times \int_{\tau}^{\infty} r_{mn}^4 \left(V''_{mn} + 4V'_{mn}/r_{mn}\right) g_{mn}\,\mathrm{d}r_{mn} \qquad (1.10)$$

$$\varphi^S = \sum_m \sum_n (4\pi M_{mn}/18)\,(1/\zeta_m + 1/\zeta_n)\,c_n c_m \times$$

$$\times \int_{\tau}^{\infty} r_{mn}^4 \left(V''_{mn} + V'_{mn}/r_{mn}\right) g_{mn}\,\mathrm{d}r_{mn} \qquad (1.11)$$

Conductivitatea electrică este dată de

$$k = e_0 \sum_m c_m \frac{|e_m|\,D_m}{k_B T}(1 - \Delta_m) \qquad (1.12)$$

în care e_m este sarcina electrică a ionului m iar $e_0 = 1{,}602 \times 10^{-19}$C, $e_m = Z_m e_0$ şi diferenţa Nernst-Einstein

$$\Delta_m = \sum_n \frac{4\pi c_n}{3 k_B T} \int_{\tau}^{\infty} V'_{mn}(r)\, g_{mn}(r) r^3\,\mathrm{d}r \qquad (1.13)$$

Potenţialele interionice au forma funcţională ($m,n = 1,2$)

$$V_{mn}(r) = \frac{Z_m Z_n e_0^2}{4\pi\varepsilon_0 r} + bc_{mn} \exp\left[B(\sigma_m + \sigma_n - r)\right] - C_{mn} r^{-6} - D_{mn} r^{-8} \qquad (1.14)$$

în care $|Z_m Z_n e_0^2/4\pi\varepsilon_0| = 23{,}067 \times 10^{-19}\ Jm$ pentru lichide ionice monovalente iar ceilalţi coeficienţi, precum şi termenii din exponenţială sînt determinaţi din proprietăţi cristaline [1].

Funcţiile de distribuţie radială sînt folosite aşa cum se obţin prin studiile de modelare pe calculator a structurii acestor lichide [1] utilizînd aceleaşi potenţiale (1.14).

Programul de calcul

Programul constă în principal în manipularea unui volum mare de date iniţiale, calculele propriu-zise fiind limitate la integrări de funcţii tabelate. Limbajul utilizat este FORTRAN IV ([6].

Schema bloc a programului este următoarea:

Programul conţine funcţii formulă care dau valorile integralelor din formulele (1.2), (1.10), (1.11), (1.13) calculate începînd de la punctul α 10 Å pînă la care sînt cunoscute funcţiile de distribuţie radială parţiale. În acest domeniu funcţiile de distribuţie radială sînt considerate egale cu unitatea, iar integralele se obţin succesiv prin formule de recurenţă.

Potenţialele şi derivatele lor de ordinul întîi sînt introduse prin subrutine speciale pentru sărurile mono şi bivalente într-o rutină IBM numită FMFP [2] care soluţionează ecuaţia (1.6) pentru τ prin obţinerea minimului fără constrîngeri al potenţialului prin metoda Davidon.

Rutinele IBM de interpolare Aitken-Lagrange ALI plus ATSM [2] sînt utilizate în continuare pentru obţinerea valorilor funcţiilor de distribuţie radială pentru valori ale argumentului egale cu τ pentru a evalua formulele (1.7), (1.8).

Integranzii din (1.2), (1.10), (1.11) sînt formaţi apoi ca produse tabelate ale derivatelor de ordinul întîi şi doi ale potenţialului pentru sărurile bivalente fiind prevăzute o ramificare, şi ale valorilor tabelate ale funcţiilor de distribuţie radială parţiale.

Integrările funcţiilor tabelate monoton, prin regula trapezelor sînt realizate prin subrutina QTFG [2] pe domeniul în care funcţiile de distribuţie radială au fost determinate prin cercetări anterioare cu ajutorul calculatorului.

Se calculează apoi integralele deasupra acestui domeniu utilizînd funcţiile formulă plasate la începutul programului. Pentru sărurile bivalente este prevăzută o ramificare.

Variabilele utilizate în memoria comună sînt coeficienţii potenţialului de interacţiune (1. 14) care este calculat prin subrutine pentru sărurile mono şi bivalente în vederea soluţionării ecuaţiei (1.6) prin rutina FMFP.

Modificări posibile ale programului

Programul poate fi extins pentru a include disocierea parţială a halogenurilor alcalino-pămîntoase şi pentru includerea termenilor de ordinul doi în părţile cinetice ale viscozităţilor de forfecare şi de volum [3]. Calculul conductivităţii termice necesită cunoaşterea funcţiilor de distribuţie radială la mai multe valori apropiate ale temperaturii deoarece conţin derivatele acestor funcţii în raport cu temperatura [3].

În continuare este descris modul de utilizare al programului catalogat într-o bibliotecă pe suport magnetic.

Descrierea datelor iniţiale

Calculele fiind efectuate în sistemul internaţional de unităţi datele iniţiale şi rezultatele sînt exprimate în acest sistem.

Programul poate fi utilizat pentru diferite specii într-o singură rulare.

În cazul celor 8 specii pentru care programul a fost utilizat se citesc apoi masele ionilor plus şi minus în formatul (8F10.3), precum şi cele 8 temperaturi ale substanţelor respective în Kelvin în formatul (8F5.0).

Parametrii care definesc potenţialele interionice B,b,C_{mn},D_{mn}, c_{mn}, $\sigma_m + \sigma_n$ sînt citiţi apoi în formatul (8E10.3/6F5.3).

Funcţiile de distribuţie radială trebuie trasate pe hîrtie milimetrică, iar valorile tabelate selectate constau în 3 seturi echidistante, valorile în al doilea şi al treilea set fiind la intervale duble respectiv triple ca cele din primul set. Prin dimensionarea variabilelor sînt maximum 60 de valori pentru aceste funcţii la rularea pe un calculator cu 64 K octeţi. Se citesc, de asemenea, factorii de transformare de la valorile măsurate pe hîrtia milimetrică în diviziuni, la distanţele reale, în m, pentru argumentul şi pentru valorile funcţiilor, în formatul (2I5). Argumentele valorilor

```
 132.910     39.100     22.991     22.991     39.100      6.940      6.940     87.630
  79.916    126.910    126.910     35.457     35.457    126.910     35.457
 910  989 1229 1075 1045  883  742 1203
   2.350 0.338E-19  360.E-19  199.E-19  650.E-19     0.         0.         0.
 810 3587 1961 3435 3439 3421
4216 4216
  21  599   24
   1  109  284  554  834 1029 1039  914  714  529  394  309  250  199  159  129
 114   99   94   85   94
   0    0    0    0    0    0    0    0    9   24   44   69   99  125  159  199
 244  289  339  369  399
   0    0    0    0    0    0    0    0    9   24   44   69   99  125  159  199
 244  289  339  369  399
  10 1125   49
  99  109  125  139  164  184  214  244  279  309
 414  419  399  364  319  279  239  209  184  164
 414  419  399  364  319  279  239  209  184  164
   9 1625   74
 334  349  329  284  234  199  184  199  219
 149  144  164  189  229  264  289  294  269
 149  144  164  189  229  264  289  294  269
```

Fig. 1. Datele inițiale pentru CsBr.

selectate ale funcțiilor de distribuție radială se obțin din numărul de valori în setul respectiv, din valoarea cea mai joasă și din valoarea intervalului, toate exprimate în $10^{-2} \times$ mm și măsurate cu precizia riglei de calcul și citite în formatul (I5,2 F 5.3).

Urmează ca date inițiale valorile funcțiilor pentru fiecare set măsurate în $10^{-2} \times$ mm și scrise în formatul (16I5). În această aproximație nu este esențială efectuarea calculelor în dublă precizie. Se calculează apoi integralele peste domeniul valorilor tabelate ale distanțelor interionice.

Datele inițiale discrete pentru funcțiile de distribuție radială se pot obține din graficele continue printr-un analizor fotoelectric Bryans care transformă instantaneu curbele în funcții tensiune echivalente, modul care este cuplat cu un convertor analog/digital. Programul este însă proiectat pentru introducerea manuală a datelor inițiale pentru funcțiile de distribuție radială. Figura 1 conține datele inițiale pentru CsBr. Sursele principale de date inițiale sînt indicate în bibliografia lucrării [1].

Cerințele de memorie pentru o rulare pentru 8 specii ocupă aproape toată memoria centrală a calculatorului IBM 360/30 cu 64 K octeți și anume 12,45 K cuvinte a 32 biți. Perifericele utilizate sînt cititorul de cartele și imprimanta. Numărul de cartele în rularea de probă este 557 plus 63 cartele comentariu. Codul de perforare al cartelelor este EBCDIC 029. Durata compilării este 5 min și durata calculelor este 5 min cu calculatorul IBM 360/30 în sistem de operare DOS.

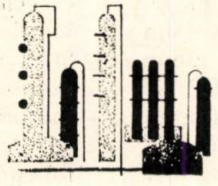
Rularea de probă

Rularea de probă s-a efectuat pentru CsBr, KI, NaCl, KCl, LiCl, LiI, $SrCl_2$ și NaI. Coeficienții de transport calculați au fost comparați cu datele experimentale evaluate existente pentru aceste substanțe în lucrarea [1]. Acordul cel mai bun între valorile calculate cu prezentul program și valorile experimentale interpolate la temperaturile respective are loc pentru coeficienții de autodifuziune. Diferența este de circa 20% din valoarea experimentală a acestor coeficienți pentru substanțele NaCl, KCl, LiCl la care se dispune de aceste valori. Ceilalți coeficienți, η, și K sînt reproduși cu o aproximație mai slabă datorită aproximațiilor introduse în deducerea reprezentărilor integrale pentru coeficienții de transport, precum și în cunoașterea funcțiilor de distribuție radială parțiale, care se obțin prin metoda descrisă în lucrarea [1] de numărare automată a ionilor aflați la diferite intervale într-un model de lichid cu un număr restrîns de ioni ce interacționează prin potențialul (1. 14).

Datorită măsurătorilor dificile ale coeficienților de autodifuziune în săruri topite această metodă de calcul este de evidentă oportunitate.

Bibliografie

1. CARTIANU, D., Rev. Roum. Phys., **23**, 1978, p. 393.
2. * * * System/360 Scientific Subroutine Package (360A-CM-03X) III.
3. RICE, S. A. și GRAY, P., The Statistical Mechanics of Simple Liquids, Interscience, New York, 1965.
4. RICE, S. A. și KIRKWOOD, J. G., J. Chem. Phys., **31**, 1959, p. 901.
5. WOODCOCK, L. V., „Molecular Dynamics Calculations on Molten Ionic Salts" in „Advances in Molten Salt Chemistry", Vol. 3, ed. Braunstein, J., Mamantov, G. și Smith, G. P., Plenum, New York, 1975.
6. * * * Comm. Assoc. Compt., Mach., 7, 1964, p. 591.



ION ILIUȚĂ
MARIA PREDA
NICOLAE BUTUCESCU

Studiul prin microscopie electronică a montmorillonitului natural și organofilizat

D.C. 552.52:621.385.833

The paper presents an electronomicroscopic study using the granulometric fraction < 2 μm, separated through sedimentation from the bentonide from Valea Chioarului. The authors studied samples of unselected clay as well as samples of organophilisated clay with 37,3% octadecylamine and with 30% and 37% Cosintam 16 in the finished product. The dispersion medium used for the determinations contained water and absolute ethanol. The paper includes 10 pictures and 4 bibliographic references.

Argilele naturale reprezintă un amestec de particule de diferite dimensiuni și conțin în afară de mineralele argiloase și multe alte impurități cum ar fi cuarțul, feldspatul, micele etc.

Marshall și Hendriks studiind compoziția montmorillonitului natural, au arătat că ea se deosebește foarte mult de formula teoretică datorită unor imperfecțiuni structurale, și anume: în stratul de tetraedri $[SiO_4]^{4-}$ ionul Si^{4+} poate fi parțial înlocuit cu ionul Al^{3+}, iar în stratul de octaedri ionul Al^{3+} poate fi înlocuit cu ioni cum ar fi Mg^{2+}, Fe^{2+}, Zn^{2+} ș.a. [1, 2].

Prin înlocuirea ionilor Si^{4+}, Al^{3+} cu ioni având valență inferioară rezultă un exces de sarcini negative. Pentru realizarea neutralității electrice, între pachetele de straturi ale rețelei montmorillonitului se adsorb cationi cum ar fi, de exemplu, Na^+, Ca^{2+}, ș.a. de aceea formula montmorillonitului se poate scrie sub forma:

$$(OH)_4Si_8(Al_{3,34}Mg_{0,66})O_{20} \downarrow Na_{0,66}$$

Existența acestor cationi între pachetele de straturi ale montmorillonitului, conferă acestuia proprietatea de a reține în celula sa elementară, fie un strat de molecule de apă așezate într-o rețea hexagonală, fie substanțe organice de anumite dimensiuni și în consecință aceasta se dilată.

Argilele naturale care conțin drept mineral argilos preponderent montmorillonitul constau din particule microcristaline, care pot fi studiate experimental cu microscopul electronic [3]. Folosindu-se metoda electronomicroscopică se pot studia dimensiunile mineralelor argiloase fin dispersate și morfologia particulelor (forma și conturul), ceea ce permite caracterizarea argilelor din punct de vedere mineralogic.

Modul și metodele de lucru

Materia primă folosită pentru studiu a fost bentonita de Valea Chioarului. Pentru realizarea acestui studiu s-a separat prin sedimentare din suspensie apoasă, fracțiunea granulometrică mai mică de 2 μm, pentru îndepărtarea mineralelor accesorii și îmbogățirea acestei materii prime în minerale argiloase.

Pentru organofilizarea argilei s-au utilizat mai multe tenside cationice din clasa aminelor alifatice superioare, substanțe unitare (dodecilamină, tetradecilamină, hexadecilamină, octadecilamină) și tenside cationice de tipul Cosintam. Prepararea argilei organofilizate s-a realizat după un procedeu original [4].

Determinările experimentale s-au efectuat cu un microscop electronic de tipul JEM-7A, la o tensiune de accelerare a electronilor de 50 kV, prin metoda transmisiei electronice directe, în cîmp luminos.

Pentru studiul la microscopul electronic mostrele s-au preparat astfel: toate probele s-au mojarat pînă la dimensiuni mai mici de 10 μm din care s-a luat o probă reprezentativă și s-a suspendat în diferite medii (apă distilată pentru montmorillonitul natural și etanol absolut pentru montmorillonitul organofilizat). S-a realizat o suspensie de diluție potrivită pentru ca particulele să nu fie aglomerate și din această suspensie s-a format o peliculă circulară (cu ajutorul unui instrument adecvat) care a fost depusă pe o grilă cu diametrul de 3 mm. Confecționată din sîrmă de cupru cu latura ochiului de 0,1 mm grila este acoperită cu o peliculă dublă de colodiu și carbon depus prin evaporare în vid. Grosimea acestei pelicule este de 600 Å și are rolul de suport pentru particulele supuse analizei cu microscopul electronic.

Analiza electronomicroscopică a maselor studiate

Analiza electronomicroscopică a montmorillonitului natural. Avînd în vedere diferențele de comportare dintre argila naturală și argila organofilizată (adică prima dă suspensii stabile în apă, fiind hidrofilă, iar cea de a doua nu se dispersează în apă, fiind hidrofobă) s-au ales ca medii de suspendare apa distilată și etanolul absolut.

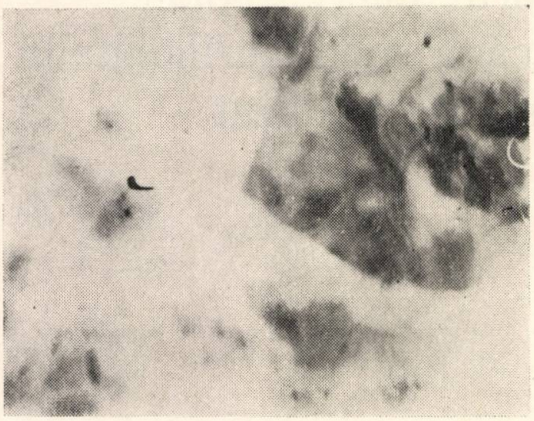


Fig. 1

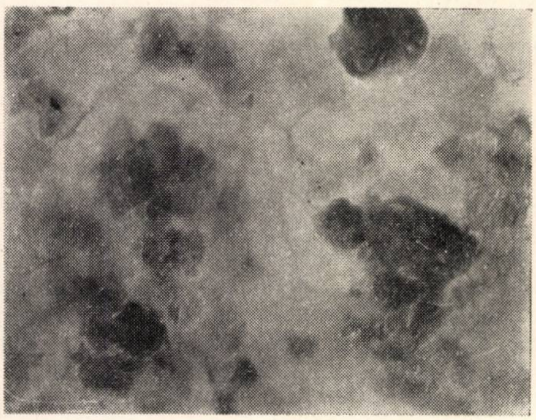


Fig. 2

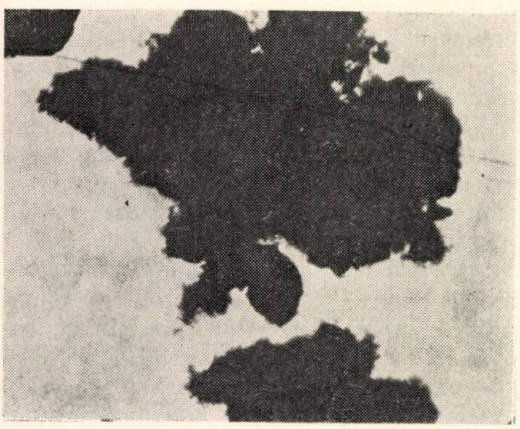


Fig. 3

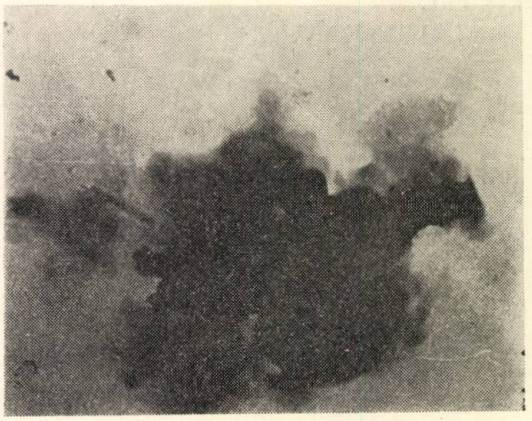


Fig. 4

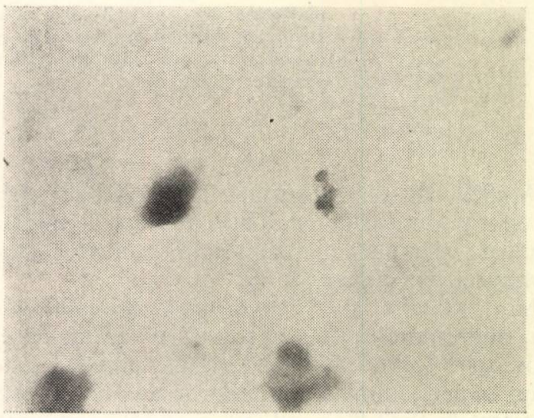


Fig. 5

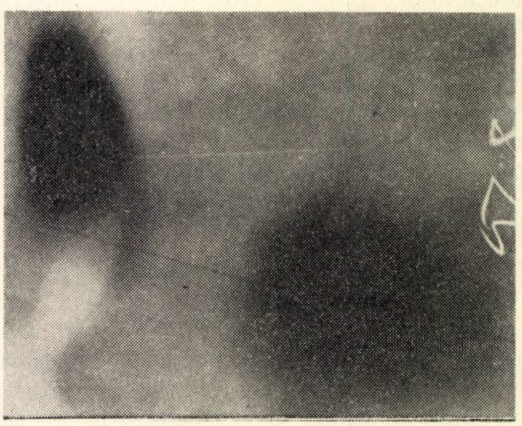


Fig. 6

La dispersarea argilei montmorillonitice în apă se poate recunoaşte aspectul gri-ceţos, prezent în toate micrografiile şi specific montmorillonitului; nuanţa este ceva mai închisă sau mai deschisă în funcţie de numărul particulelor suprapuse. Se disting aglomerări de cristale cu formă neregulată de montmorillonit (fig. 1) avînd dimensiunile de 1—1,3 μm. Se mai observă cristale de hidromică de dimensiuni mult mai mici şi anume de aproximativ 0,3 μm (fig. 2).

La suspendarea montmorillonitului în etanol se observă o mare aglomerare a particulelor, ceea ce nu dă posibilitatea obţinerii unor micrografii electronice în detaliu (fig. 3).

Analiza electronomicroscopică a tensidei cationice

La un grad de mărire mic (5 000 x) se observă prezenţa unor aglomerări de particule fără contururi regulate, cu dimensiuni foarte variate (fig. 4) şi rareori apar particule izolate mici (fig. 5). La o mărire avansată (30 000 x) se conturează mai clar forma neregulată a particulelor rezultate din aglomerarea tensidei organice (aspectul ceţos, semitransparent),

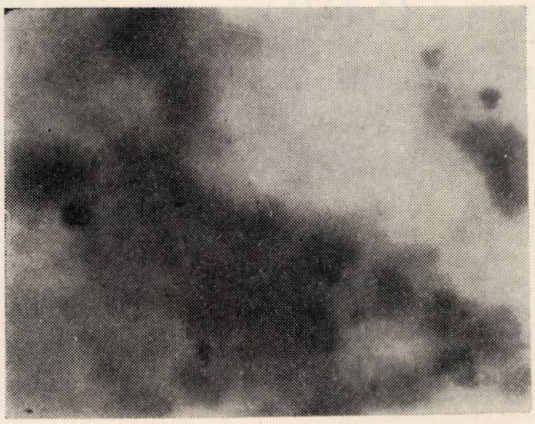


Fig. 7

Fig. 9

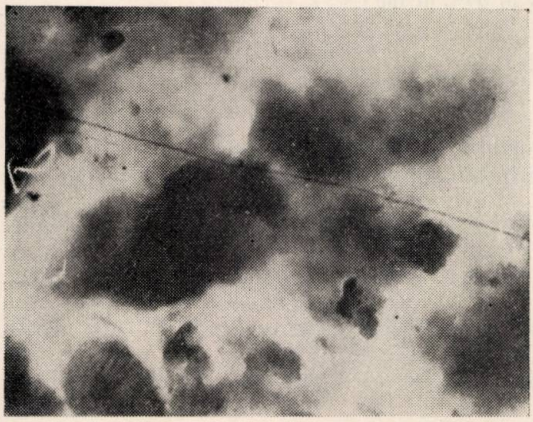


Fig. 8

Fig. 10

fără o delimitare precisă a contururilor individuale (fig. 6). Aceasta se explică prin aceea că tensida este numai parţial dispersabilă în apă. În alcool tensida se dizolvă molecular, de aceea nu a mai fost analizată.

Analiza electronomicroscopică a montmorillonitului organofilizat

Analiza s-a efectuat pe probe de montmorillonit organofilizat cu octadecilamină în proporţie de 37,3%, în produsul final (fig. 7—9), precum şi pe probe organofilizate cu Cosintam 16 în proporţie de 30 şi respectiv 37% în produsul final.

Montmorillonitul organofilizat nu se dispersează în apă, astfel că materialul rămîne aglomerat şi imaginile par confuze din cauza unui gel care înconjoară particulele (fig. 7). În etanol dispersia materialului este mult mai bună şi nu se mai constată prezenţa materialului gelic, în consecinţă electronomicrografiile devin mai clare. Se constată prezenţa particulelor de montmorillonit cu formă neregulată avînd dimensiunile particulelor cuprinse între 0,7——1 μm (fig. 8). Particulele fine, semitransparente parţial aglomerate din figura 9 cu delimitări mai clare decît montmorillonitul pot fi considerate particule de hidromică.

În ceea ce priveşte montmorillonitul organofilizat cu Cosintam 16 în proporţie de 30% în produsul final se constată că acesta conţine particule de montmorillonit de diferite dimensiuni, cel mai adesea între 0,5—1 μm. Pentru cea de a doua probă cu Cosintam 16, în proporţie de 37% în produsul final, se observă din micrografiile electronice că predomină particulele aglomerate cu dimensiunile cuprinse între 1—3 μm, iar în figura 10 se vede alături de cristalul de montmorillonit, cristale de hidromică, precum şi aglomerări sferolitice de tipul silicei coloidale.

Concluzii

1. Studiul electronomicroscopic efectuat pe fracţiunea mai mică de 2 μm separată din bentonita de Valea Chioarului, a arătat prezenţa în cantitate mare a montmorillonitului, alături de cantităţi mici de hidromice.

2. Datorită modificării proprietăţilor argilei prin organofilizare atît argila naturală, cît şi cea organofilizată s-au studiat în mediu apos şi în etanol absolut, punîndu-se în evidenţă diferenţa de comportare dintre acestea.

3. Se constată că prin organofilizarea montmorillonitului, creşte gradul de dispersie, dimensiunile particulelor deplasîndu-se de la 1—1,3 μm spre 0,7——1 μm.

Bibliografie

1. OVCEARENCO, F. D., Ghidrofilnosti glin i glinistîh mineralov, Izdatelstvo Academii Nauk, S.S.S.R., 1961.
2. BROWN, G., Rentgenovskie metodî izucenia structurî glinistîh mineralov, Izdatelstvo Mir, Moskva, 1965.
3. BECHERESCU, A., Metode fizice în chimia silicaţilor, Ed. ştiinţifică şi enciclopedică, Bucureşti, 1977.
4. * * * Brevet R.S.R. nr. 60 311, 1975.

* * *

CORNELIU N. ȚURCANU
ION SÎRBU
NISTOR PERESCU
ION VOIN
CONSTANTIN POPOVICI

Recuperarea Cr(VI) prin extracție cu solvenți

D.C. 669.268 : 66.061.51

Solvent extraction technique applied to the treatment of industrial effluents resulted from chromium plating baths permits the recovery of 99% of the Cr(VI) contained in the forme of chromate and dichromate sodium.

Deșeuri ce conțin cantități importante de crom hexavalent se obțin la regenerarea băilor de cromare industrială și din industria anhidridei cromice. Cromul hexavalent este cunoscut ca un agent puternic poluant, eliminarea sa în mediul înconjurător fiind strict controlată [1—3]. Recuperarea Cr(VI) este impusă ca necesitate economică directă în vederea reciclării în aceeași unitate industrială sau dacă forma chimică nu permite, folosirea în alte procese tehnologice. Alături de acest aspect intervine necesitatea purificării apelor pînă la concentrații admise de lege pentru deversarea în apele libere, sau pentru reutilizare [4—8].

Una dintre metodele cele mai simple de îndepărtare a Cr(VI) este precipitarea cromatului de calciu [1] sau de bariu [9] care are însă dezavantajul contaminării apelor cu ionii metalici respectivi. Metoda cea mai folosită rămîne reducerea cu bioxid de sulf, sulfuri sau alți compuși cu sulf [10—13] sau cu compuși de fier bivalent [14—17] urmată de precipitarea cromului trivalent ca hidroxid.

În cazul soluțiilor concentrate de crom hexavalent din băile de acoperiri galvanice, purificarea de către cationii rezultați în urma proceselor electrochimice sau de alte impurități este posibilă prin metoda schimbului ionic [18—21] sau electrochimic [22—26]. Deșeurile rezultate din industria anhidridei cromice cu un conținut de pînă la 95% CrO_3 se pot utiliza direct la băi cu crom anticorosive [27] sau după reducerea cu hidrați de carbon în tăbăcărie [28]. Noile concepte în condiționarea deșeurilor industriale a dus la dezvoltarea de noi tehnici, printre care și tehnica extracției cu solvenți [29]. Această tehnică are numeroase avantaje, ca: echipament simplu, stabilitate chimică mare a componenților din sistem, pierderi neînsemnate de reactivi, ușurință în operarea și întreținerea instalației.

Formele chimice ale Cr(VI) în soluțiile apoase sînt: CrO_4^{2-}; $HCrO_4^-$; H_2CrO_4; $Cr_2O_7^{2-}$; $HCr_2O_7^-$; și $H_2Cr_2O_7$, după aciditatea soluției, formele cromat existînd la *p*H mai mare de 4; în soluții acide foarte concentrate existînd și specii cu lanțuri polimere [30—33]. Anionii Cr(VI) în formă acidă sînt extrași de agenții de extracție de natură bazică ca aminele și tributilfosfatul TBP [34, 35].

$$Cr_2O_7^{2-}\ aq + H^+\ aq + 2R_2NH\ org \rightleftharpoons (R_2NH_2)_2\,Cr_2O_7\ org$$

$$HCr_2O_7^-\ aq + H^+\ aq + R_2NH\ org \rightleftharpoons R_2NH_2HCr_2O_7\ org$$

$$Cr_2O_7^{2-} aq + 2H^+\ aq + TBP\ org \rightleftharpoons H_2Cr_2O_7 \cdot n\text{TBP}\ org$$

$$HCr_2O_7^-\ aq + H^+\ aq + TBP\ org \rightleftharpoons H_2Cr_2O_7 \cdot n\text{TBP}\ org$$

Reextracția din faza organică are la bază hidroliza formei bicromat cu apa sau bazele [33, 36].

Procesul pe baza extracției cu TBP a fost utilizat la scară industrială [37], date experimentale comparative pentru evaluarea extracției cu amine și TBP fiind publicate mai tîrziu [38] însă numai pentru subprodusul rezultat din industria anhidridei cromice. Lucrarea de față are ca scop extinderea metodei de recuperare a Cr(VI) prin extracție cu TBP folosind deșeurile din băile de cromare ce conțin 700 gr Cr/l (din care 650 gr Cr(VI)/l), 20 gr Fe/l, 10 gr Na_2SiF_6/l, agenți de luciu și alte impurități, ca: Mo, Ni, W, Cu, Zn etc., provenite din piesele supuse cromării.

Partea experimentală

Soluția inițială furnizată de industrie a fost diluată cu apă sau acid sulfuric 1, 2 și 4 N obținînd concentrații finale de Cr(VI) între 120 și 350 gr/l cu care s-au efectuat experimentările de distribuție. Ca extractant s-a folosit TBP 100% sau TBP 80% diluat în kerosen. Experimentările s-au executat în pîlnii gradate cu robinet de teflon urmărindu-se parametrii extracției ca: coeficientul de distribuție, influența raportului de faze, timpul de separare emulsie, încărcătura maximă în Cr(VI) a fazei organice, variațiile de volum. Studiile de distribuție au urmărit stabilirea condițiilor optime de extracție și spălare fază organică în vederea obținerii unei faze organice încărcate optim și de puritate adecvată. Reextracția Cr(VI) din faza organică s-a efectuat cu apă, soluții diluate de H_2SO_4 și cu soluții de NaOH și Na_2CrO_4, determinîndu-se randamentele de reextracție și timpul de

dezangajare a fazelor pentru diferite concentrații finale de Cr(VI) în faza apoasă.

Pe baza acestor rezultate s-au stabilit mai multe scheme de proces pentru extracția în regim dinamic folosind contactori în contracurent, de laborator, tip agitator-decantor, cu un debit global de 200—600 m/h.

După atingerea condițiilor de echilibru s-au prelevat probe din cele două faze ale fiecărui stagiu al bateriei pentru stabilirea profilului concentrației Cr(VI).

Determinarea concentrației Cr(VI) s-a executat prin reducere cu Fe^{2+} potențiometric, folosindu-se o combină Methrom compusă dintr-un *p*H-metru E-510, un impulsiomat E-473 și un dozimat E-415. Pentru dozarea cromului total s-a utilizat spectrofotometrul de absorbție atomică Pye-Unicam SP 90 A, în locul arzătorului fiind montat un atomizor Varian Techtron din grafit, model CRA-M-63. Ca sursă de lumină s-a folosit o lampă de Cr cu catod scobit, Pye-Unicam. Semnalele s-au înregistrat pe un înregistrator Varian UP 651 B model 135.

Rezultate și interpretarea lor

Analiza valorilor coeficienților de distribuție (concentrație Cr(VI) organic/concentrație Cr(VI) apos) (tabelul 1) la extracția cu TBP din soluții inițiale de 165 gr/l Cr(VI), obținute prin diluție cu apă, arată că pe măsură ce scade aciditatea fazei apoase, scad și valorile coeficienților de distribuție, nefiind posibilă recuperarea totală a Cr(VI). Compensarea deficitului în ioni de hidrogen s-a făcut prin diluția cu acid sulfuric de diferite concentrații. Prin creșterea acidității libere a fazei apoase se îmbunătățesc atît valorile coeficienților de distribuție, cît și timpii de separare a emulsiei, parametru important pentru extracția în regim dinamic în contracurent. S-a dedus astfel că pentru secțiunea de extracție a primului contactor multistagial aciditatea medie a fazei apoase trebuie să fie aproximativ 2N, separarea fazelor decurgînd optim la o încărcare a fazei organice cu 30—35 gr Cr(VI)/l. La folosirea TBP diluat, coeficienții scad, fără a fi îmbunătățit sensibil timpul de separare, la concentrații mari de crom.

Pentru secțiunea de spălare a fazei organice, unde urmează a fi îndepărtate din faza organică impuritățile coextrase cu Cr(VI), (tabelul 2), s-a folosit apa, acidul sulfuric 1—4 N și soluții de $Na_2Cr_2O_7$. În funcție de cerințele procesului tehnologic în care se reciclează Cr(VI) recuperat, spălarea se poate face cu oricare din cei trei agenți. Din cauza competiției la extracție între acidul sulfuric și acidul bicromic la un raport de faze egal cu 8: 1, acidul sulfuric care părăsește sistemul este suficient pentru a menține o concentrație mare de Cr(VI) în faza organică prin efectul de salifiere.

În vederea obținerii condițiilor optime de reextracție s-au folosit diferiți agenți de reextracție, (tabelul 3). Pentru obținerea unei soluții finale de Cr(VI) în formă acidă ($H_2Cr_2O_7$), s-a încercat reextracția cu apă pe baza faptului că odată cu scăderea acidității libere are loc și scăderea coeficienților de distribuție (tabelul 1). Teoretic, folosind un număr mare de stagii s-ar putea recupera din faza apoasă întreaga cantitate de Cr(VI), practic însă timpul mare de separare al fazelor face inaplicabilă această metodă. O scădere accentuată a coeficienților de distribuție s-a obținut prin utilizarea unor soluții de hidroxid de sodiu. Pentru un raport stoichiometric Na : Cr mai mare ca unitatea, rezultă un echilibru de distribuție care permite recuperarea sub formă de bicromat, practic, a întregii cantități de Cr(VI). În condițiile unei încărcări a fazei organice cu 30 gr Cr(VI)/l, la raporturi de faze O : A între 4 : 1 și 8: 1, concentrația NaOH utilizată este cuprinsă între 4, 5 și 8 N. Cu toate că se pot obține concentrații finale în jur de 200 gr Cr(VI) în faza apoasă, separarea fazelor este mai bună în cazul unei concentrații de 100—125 gr Cr(VI)/l în soluția apoasă finală. În același timp este indicată folosirea unei soluții alcaline mai diluate pentru a diminua hidroliza TBP.

O alternativă pentru creșterea concentrației finale de Cr(VI) pînă la 150—200 gr/l este folosirea pentru reextracție a unei soluții de Na_2CrO_4, de concentrație care să permită în final ca întreaga cantitate de Cr(VI) să se găsească ca bicromat.

Tabelul 1

COEFICIENȚII DE DISTRIBUȚIE AI Cr-VI ([Cr-VI] org./ [Cr-VI] apos) ÎN CONDIȚIILE SECȚIUNII DE EXTRACȚIE

Faza apoasă inițială	Concentrația TBP, %	Raport de faze O : A	Aciditatea liberă, M	Coeficient de distribuție
1. Diluție cu apă (Cr(VI)) = 165 g/l (extracții repetate)	100	4: 1	0,46	0,69
	100	4: 1	0,34	0,10
	100	4: 1	0,25	0,05
	100	4: 1	0,23	0,03
2. Diluție cu H_2SO_4 1 N (Cr(VI)) = 86 g/l	100	2: 1	~1,0	3
3. Diluție H_2SO_4 2 N (Cr(VI)) = 127 g/l	100	2: 1	2,0	4
	100	3: 1	2,0	5,3
	100	4: 1	2,0	6,2
	100	5: 1	2,0	7,5
	100	6: 1	2,0	8
4. Diluție cu H_2SO_4 2 N (Cr(VI)) = 125 g/l	80	4: 1	2,0	2,4
	80	5: 1	2,0	2,5
	80	6: 1	2,0	2,5

Tabelul 2

DATELE DE DISTRIBUȚIE PENTRU Cr-VI: SECȚIUNEA DE SPĂLARE FAZA ORGANICĂ (RAPORT DE FAZE 0: A EGAL 8: 1

Agent de spălare faza organică	Concentrații TBP, %	[Cr (VI)] org inițial, g/l	Coeficient de distribuție [Cr (VI)] org/ [Cr (VI)] apos
H_2O	100	30	2,4
H_2O	100	28	1,9
H_2SO_4 1 N	100	27,5	3,4
H_2SO_4 2 N	100	28,5	6,6
H_2SO_4 4 N	100	26	14,4
$Na_2Cr_2O_7$	100	27,6	0,8
$Na_2Cr_2O_7$ 0,03 M	100	18,6	0,7
$Na_2Cr_2O_7$ 0,03 M	80	25,7	1,2
$Na_2Cr_2O_7$ 0,03 M	80	21,7	1,1
$Na_2Cr_2O_7$ 0,03 M	80	17,1	1,0

Tabelul 3

DATELE DE DISTRIBUȚIE PENTRU Cr(VI): SECȚIUNEA DE REEXTRACȚIE (CONCENTRAȚIA TBP 100%)

Agent reextracție	[Cr(VI)] org inițial, g/l	Raport de faze O : A	Coeficient de distribuție [Cr(VI)] org/ [Cr(VI)] apos
Apă	5,4	4 : 1	0,58
(reextracții repetate)	3,8	4 : 1	0 89
	3,4	4 : 1	0,96
	2,0	4 : 1	1,1
NaOH 0,03 M	26	6 : 1	1,7
NaOH 0,6 M	23	6 : 1	0,73
NaOH 1,5 M	18	6 : 1	0,08
NaOH 3,0 M	4,8	8 : 1	0,007
NaOH 8,0 M	30,8	8 : 1	0,03
Na_2CrO_4 0,18 M	51,5	4 : 1	1,03
	43,4	4 : 1	1,04
	37,7	4 : 1	0,95
	30,8	4 : 1	0,82
	25,1	4 : 1	0,74
Na_2CrO_4 1,8 M	38,7	2 : 1	0,007
	28,7	4 : 1	0,08
	12,7	4 : 1	0,003
	51,5	5 : 1	0,27
	36,3	5 : 1	0,003
	6,1	5 : 1	0,003

Reextracția Cr(VI) din faza organică cu TBP 80% este afectată de formarea unor emulsii greu de separat și de efectele produșilor de degradare a diluantului în mediu puternic oxidant.

Pentru experimentele de extracție în regim dinamic în contracurent au fost selectate următoarele condiții:

— Soluția inițială obținută prin diluția deșeului de la 650 gr Cr(VI)l la 120—125 gr Cr(VI)l cu H_2SO_4 1 N;

— agent de extracție TBP 100%, raport de faze O : A de 4 : 1;

— soluția de spălare a fazei organice H_2SO_4 4 N în raport de faze 0 : A de 8 : 1;

— soluția de reextracție NaOH, 4,5 M, raport de faze 0 : A de 4 : 1.

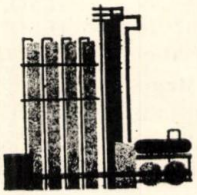
Profilele concentrațiilor Cr(VI) în contactor arată că numărul suficient de stagii pentru o recuperare de 98—99% este de 6—8 pentru secțiunea extracție + spălare fază organică și de 2—4 pentru reextracție.

Concluzii

S-a demonstrat la scară de laborator posibilitatea recuperării Cr(VI) prin extracție cu TBP din deșeurile reale ale unei întreprinderi industriale. Pierderile TBP prin dizolvare sau degradare în timp sînt mici, mai ales în absența luminii, ceea ce permite folosirea îndelungată a extractantului. Metoda de recuperare prezentată, permite recuperarea sub formă de cromat sau bicromat, practic a întregii cantități de Cr(VI). Rafinatul obținut din extracție și care conține acid sulfuric (2 N) poate fi folosit la diluția deșeului inițial de cîteva ori, pînă concentrațiile mari de impurități (aproximativ 100 g/l) îl fac impropriu. Corodarea echipamentului este o problemă importantă mai ales pentru secțiunea de reextracție unde în mediu alcalin pot apare precipitate care perturbă funcționarea în bune condiții a contactorului.

Bibliografie

1. ABRAMOVICI, A., Izvest. Vysshik. Ucheb. Zaved. Technolog. Leg. Prom. 3, 1961, p. 36.
2. TRUHANT, R., Arch. Environ. Health **8**, 1964, p. 487.
3. BOSSE, C. A., Constructionmaterialen 1, 1967, p. 22.
4. HEFELE, H., Galvanotechnik **55**, 1965, p. 589.
5. ELCOOCK, C. R., Effluents Water Treat. J. 5, 1965, p. 314.
6. FOULKE, D. G., Plating **59**, 1972, p. 55.
7. JENKINS, S. H., Pure Appl. Chem., **29**, 1972, p. 219.
8. SAWER, G. A., Chem. Eng., **79**, 16, 1972, p. 120.
9. * * * Brevet S.U.A. 3371038, 1968, Chem. Abstr. **68**, 1968, 98487r.
10. * * * Brevet R.F.G. 1184594, 1964, Chem. Abstr. **62**, 1965, 11524f.
11. HILL, B. G., Plating **56**, 1969, p. 172.
12. * * * Brevet japonez 7469544, 1974, Japan Kokay, Chem. Abstr. **82**, 1975, 47511a.
13. * * * Brevet S.U.A. 3843769, 1974, Chem. Abstr. **82**, 1975, 19101y.
14. * * * Brevet U.R.S.S. 141441, 1961, Chem. Abstr. **56**, 1962, 9898h.
15. SCERBAKOV, A. A., PINOEVSKAIA, E. N., ANTOȘKINA, N. A., Ochitska Stochnyk Vod Urala, Otdel. Vodu Resursov, 1963, p. 85.
16. KROJEWSKI, S., KIESKOWSKI, M., Pr. Inst., Mech. Precyz., **14**,, 1966, p. 59.
17. GERMAIN, K. E., J. Water Poll. Control Fed., **45**, 1973, p. 1192.
18. ARDEN, T. V., GIDDINS, M., J. Appl. Chem., **11**, 1961, p. 229.
19. KORSHUNOV, I. A., SUBOTINA, I. A., SHIROKOVA, E. I., Trudy Khim. Technol., **4**, 1961, p. 270.
20. KOGAN, B. I., Teoria Prakt. Ianogo Obmena, 1962, p. 133.
21. KOTO, H., Brevet japonez 688992, 1963, Chem. Abstr. **69**, 1968 60387.
22. KAEPPEL, M., Chem. Ing. Techn., **35**, 1963, p. 386.
23. CHIDAMBARON, S., POTHY, M. S. V., UDUPA, H. V. K., Indian J. Technol. **6**, 1968, p. 12.
24. * * * Brevet japonez, 7482543, 1974, Japan Kokay, Chem. Abstr. **82**, 1975, 36674e.
25. * * * Brevet japonez, 7466543, 1974, Japan Kokay, Chem. Abstr. **82**, 1975, 49292d.
26. * * * Brevet Anglia, 362704, 1974, Chem. Abstr. **82**, 1975, 36705r.
27. * * * Brevet R.F.G., 1098323, 1952, Chem. Abstr. **56**, 1962, 6902d.
28. * * * Brevet R.S. Cehoslovacă, 122470, 1967, Chem. Abstr. **68**, 1968, 42440c.
29. COLEMAN, Q. K., Chem. Ind., 1975, p. 534.
30. DAVIS, W. G., PRUE, Y. E., Trans. Faraday Soc. **51**, 1955, p. 45.
31. LONG, J. Y., KING, E. L., J. Am. Chem. Soc. **51**, 1955, p. 1145.
32. DANILECHENKO, T. T., KONDRATIEVA, I. P., J. Neorg. Chim. **10**, 1965, p. 676.
33. LINGE, H. G., JONES, A. L., Aust. J. Chem., **21**, 1968, p. 1445.
34. DEPTULA, C., J. Inorg. Nucl. Chem. **30**, 1968, p. 1309.
35. TUCK, D. G., WALTERS, R. H., J. Chem. Soc., 1963, 1111.
36. MOORA, P., KETTLE, S. F. A., WILKINS, R. G., Inorg. Chem. **5**, 1966, 220.
37. TEXIER, N., CUER, J. P., GABRIEL, M., F.P. 72 13318.
38. CUER, P. J., STUCKENS, W., TEXIER, N., I.S.E.C., Lyon 1974, 1185.



IOAN NIEDERKORN
PETRE HOSTIUC

Influența temperaturii și granulației asupra randamentelor de solubilizare a elementelor din minereuri sărace și complexe de metale rare

D.C. 669.094.5: 541.8

The paper presents the results of the experimental works regarding the influence of temperature (pressure) and of granulosity on the solubilizing efficiency of Nb, Ti, Zr, Al, U during the sulphatization in a poor complex rare metal ore. The results show that with an increase of temperature from 170 — 230°C and an increase of the pressure in the system, the average solubilizing efficiency increases by 8% for Nb, 23% for Ti, 16% for U, 20% for Al and by 3% for Fe.

Unul dintre obiectivele importante ale revoluției tehnico-științifice este valorificarea complexă a substanțelor minerale utile sărace [1, 2]. În acest scop se conturează în ultima vreme tot mai clar aplicarea procedeelor hidrometalurgice direct pe materii prime complexe și sărace, aplicînd în continuare și într-o succesiune puțin obișnuită procedee de preparare mecanică și pirometalurgice în scopul separării componentelor utile brute sau produse finite [3, 4].

Tratarea directă a minereurilor sărace și complexe necesită însă un consum ridicat de substanțe chimice, care joacă rolul agenților de leșiere, și prelucrarea unor cantități mai mari de materii prime pentru obținerea unității de produs. Aceste inconveniente economice și tehnologice se pot compensa pe de o parte prin valorificarea tuturor sau majorității componentelor utile a minereului, pe de altă parte prin realizarea unor procedee deosebit de eficiente, care asigură randamente ridicate de extracție a metalelor și a altor substanțe utile.

În această lucrare se prezintă datele experimentale obținute privind gradul de solubilizare a metalelor prin sulfatizare urmată de leșiere cu apă în cazul unui minereu sărac dar complex de metale rare, din care prin procedee cunoscute nu se pot obține cu randamente acceptabile concentrate minerale individuale sau colective relativ bogate în componente utile.

Această materie primă se caracterizează prin dispersarea mineralelor într-un gnais format din cuarț și feldspați care reprezintă 85—90% din masa minerală.

Biotitul este prezent în proporție de 5—7%, zirconul 2—4%, piroclorul 0,3—0,4%. Foarte fin diseminat mai ales în zircon se află uraninit și schroekingerit.

Conținutul elementelor principale în proba studiată se prezintă astfel (în % oxizi):

Nb_2O_5—0,29	U_3O_8—0,03
ZrO_2—3,80	Al_2O_3—9,62
TiO_2—1,44	Fe_2O_3—14,72

Pe baza unor încercări orientative, a considerentelor chimico-mineralogice, tehnologice și economice s-a ajuns la concluzia că distrugerea mineralelor cu acid sulfuric și formarea unor sulfați este calea cea mai rațională pentru solubilizarea majorității elementelor utile. Datorită stabilității chimice a oxizilor de Nb, Zr și Ti se exclude solubilizarea lor prin leșierea cu acid sulfuric diluat.

Leșierea cu acid sulfuric concentrat la temperatura de 110—120°C a dus la rezultate satisfăcătoare însă consumul de acid sulfuric depășește 2 t/t de minereu deci dezavantajos din punct de vedere economic.

Reducerea consumului de acid sulfuric este posibilă prin ridicarea temperaturii de sulfatizare [5]. Materialele astfel sulfatizate pot fi solubilizate în apă caldă care devine suficient de acidă dacă cantitatea de acid sulfuric utilizat la sulfatizare va fi mai mare decît cantitatea stoichiometrică necesară.

La presiune normală, ridicarea temperaturii de sulfatizare este limitată de constanta de echilibru a reacției de descompunere a SO_3.

$$SO_3 \rightleftarrows SO_2 + 1/2O_2 \qquad (1)$$

$$K_p = \frac{P_{SO_2} \cdot P_{O_2}^{1/2}}{P_{SO_3}} \qquad (2)$$

Gradul de disociere a SO_3 (α) se calculează conform următoarei ecuații de gradul 3, [6]:

$$\left[\frac{\Sigma p}{K_{pSO_3}^2} - 1\right]\alpha^3 + 3 \cdot 10^4 \alpha - 2 \cdot 10^6 = 0 \qquad (3)$$

În figura 1 se prezintă aspectul calitativ privind variația gradului de disociere (α) în funcție de temperatură și presiune.

Dacă procesul de sulfatizare se realizează într-un sistem izolat deci ermetic închis creșterea temperaturii nu provoacă pierderea trioxidului de sulf din sistem prin urmare se creează condiții favorabile pentru formarea preferențială a sulfaților metalelor prezente în fază solidă.

Este cunoscut de asemenea faptul că la presiunea parțială a SO_3 constantă, viteza de sulfatizare a oxizilor metalici crește cu creșterea temperaturii. Astfel, se pot creea și practic condiții fizico-chimice favorabile pentru realizarea unor procedee tehnologice mai eficiente de sulfatizare a diferitelor substanțe minerale oxidice cu un consum relativ redus de acid sulfuric la creșterea presiunii și temperaturii în sistem.

Partea experimentală

În vederea stabilirii condițiilor optime de solubilizare a metalelor din substanța minerală cu compoziția mineralogică și chimică menționată prin sulfatizare urmată de leșiere cu apă caldă s-a studiat influența temperaturii și granulației fazei solide asupra randamentului de solubilizare a Nb, Ti, U, Zr, Al și Fe din minereu.

Conform metodologiei utilizate, minereul a fost măcinat astfel încît să se obțină o compoziție granulometrică în limite destul de largi. Repartizarea procentuală a fracțiunilor granulometrice și compoziția lor se prezintă în tabelul 1.

Fiecare clasă granulometrică a fost supusă separat sulfatizării la 170; 200 și 230°C cu o cantitate de 0,7 kg acid sulfuric conc. (fumans) pentru 1 kg de minereu uscat, timp de 2 h.

La 170°C sulfatizarea materialului a fost realizată în vase deschise, iar la 200 și 230°C în vase de oțel cilindrice suficient de rezistente și ermetic închise. Volumul total al vaselor a fost de 1 050 cm^3 iar gradul de umplere cu material 85%.

După sulfatizare, materialul a fost leșiat cu apă la 95°C și la un raport solid/lichid = 1/2, timp de 2 h.

Conținutul elementelor în reziduul mineral s-a determinat după separarea acestuia prin filtrare și spălare cu apă.

Rezultatele experimentale se prezintă în tabelul 2 pe baza cărora s-au calculat valorile randamentelor de solubilizare pe elemente în funcție de granulație și temperatura de sulfatizare, ținînd cont și de pierderile în greutate a probelor (tabelul 3).

Referitor la influența diapazonului de granulație a fazei solide asupra randamentului de sulfatizare respectiv solubilizare a metalelor studiate se poate constata că aceasta nu are un caracter liniar, cum ar fi de așteptat (de exemplu creșterea randamentului de extracție, scăderea diametrului mediu a particulelor). Acest fenomen se constată la toate treptele de temperatură studiate. Este semnificativ faptul că acest caracter de dependență heterogenă este diferit pentru diferite elemente.

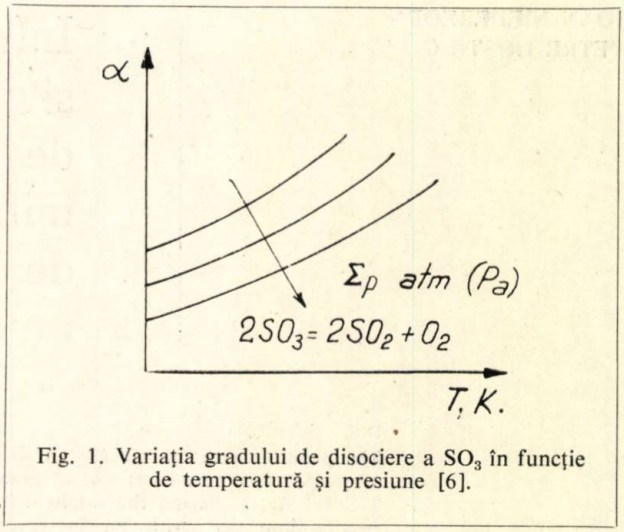


Fig. 1. Variația gradului de disociere a SO_3 în funcție de temperatură și presiune [6].

Cu toate că nu s-a putut stabili interdependența tuturor factorilor studiați se poate constata că pentru realizarea unui randament ridicat de solubilizare a metalelor, măcinarea exagerată a materialului nu are o influență favorabilă. Randamente maxime pentru majoritatea elementelor și în special la niobiu, se realizează la o granulație de 0,075—0,15 mm.

Pentru solubilizarea eficientă a titanului, diapazonul de granulație este 0,075—0,1 mm. În cazul solubilizării fierului se vede însă destul de clar că randamentele cele mai mari se obțin la granulații sub 0,04 mm deși și în acest caz scăderea randamentului nu este proporțională cu creșterea diametrului mediu a particulelor.

Din datele experimentale prezentate în tabelele 2 și 3 și mai ales din tabelul 4 în care s-au prezentat valorile medii a randamentelor de solubilizare a elementelor în funcție de temperatură, se vede clar că la creșterea temperaturii de sulfatizare crește gradul de sulfatizare și prin urmare și gradul de solubilizare a tuturor metalelor (în afară de aluminiu) prezente în substanța minerală studiată. Se subliniază încă o dată faptul că la temperatură de 200 și 230°C experiențele s-au executat în vase ermetic închise și că în toate cazurile s-au prelucrat cantități egale de substanță minerală cu adaosuri egale de acid sulfuric concentrat.

În asemenea condiții, o creștere a temperaturii de la 170 la 230°C, deci cu 60°, randamentul mediu pe toate clasele granulometrice la solubilizarea niobiului a crescut cu circa 8% a titanului cu 23%, a uraniului cu 16%, a fierului cu numai 3%. Solubili-

Tabelul 1

COMPOZIȚIA CHIMICĂ ȘI CLASELE GRANULOMETRICE ALE SUBSTANȚEI MINERALE STUDIATE

Clasa granulometrică, mm	Fracțiunea în %	Nb_2O_5 %	TiO_2 %	ZrO_2 %	U_3O_8 %	Al_2O_3 %	Fe_2O_3 %
− 0,04	15,2	0,320	1,05	4,76	0,031	10,66	15,60
+ 0,04 − 0,07	23,4	0,228	1,39	2,97	0,023	11,17	17,20
+ 0,07 − 0,1	46,7	0,191	2,89	2,45	0,020	9,39	16,40
+ 0,1 − 0,2	8,4	0,240	1,45	2,10	0,019	7,11	12,80
+ 0,2	6,3	0,180	1,16	1,95	0,018	6,35	13,20

Tabelul 2

CONCENTRAȚIILE OXIZILOR ELEMENTELOR ÎN REZIDUUL MINERAL DUPĂ SULFATIZARE ȘI LEȘIERE ÎN APĂ, ÎN FUNCȚIE DE CLASELE GRANULOMETRICE ȘI TEMPERATURA DE SULFATIZARE

Clasa granulometrică, mm	Nb_2O_5 %	TiO_2 %	ZrO_2 %	U_3O_8 %	Al_2O_3 %	Fe_2O_3 %	Pierderea în greutate, %
			170°				
− 0,04	0,147	0,46	4,44	0,004	6,35	3,20	20,0
+ 0,04 − 0,07	0,06	0,82	2,91	0,004	5,84	9,20	20,0
+ 0,07 − 0,1	0,029	1,33	2,57	0,007	5,84	4,40	15,0
+ 0,1 −0 ,2	0,090	1,32	2,25	0,005	6,35	7,20	16,0
+ 0,2	0,078	0,61	1,82	0,004	5,84	3,6	13,5
			200°C				
−0,04	0,095	0,18	4,42	0,004	7,62	3,40	20,0
+0,04−0,07	0,05	0,42	3,00	0,005	8,63	9,00	18,0
+0,07−0,1	0,4	1,11	2,15	0,006	5,08	9,20	20,0
+0,1−0,2	0,02	1,33	2,15	0,004	7,62	5,44	17,5
+0,2	0,065	0,58	2,05	0,005	6,60	3,20	15,0
			230°C				
− 0,04	0,063	abs	5,02	0,005	7,62	1,60	22,5
+ 0,04 − 0,07	0,035	0,16	4,04	0,006	6,35	6,80	20,0
+ 0,07 − 0,1	0,03	1,03	3,50	0,006	8,38	7,00	20,0
+ 0,1 − 0,2	0,031	0,44	2,25	0,003	8,12	4,80	25,0
+ 0,2	0,053	0,35	2,45	0,005	8,38	2,60	22,5

Tabelul 3

VARIAȚIA RANDAMENTULUI DE SOLUBILIZARE A ELEMENTELOR ÎN FUNCȚIE DE TEMPERATURĂ ȘI CLASE GRANULOMETRICE

Clasa granulometrică, mm	Randamentul de solubilizare a oxizilor, %					
	Nb_2O_5	TiO_2	ZrO_2	U_3O_8	Al_2O_3	Fe_2O_3
			Temperatura 170°C			
−0,04	63,3	64,9	25,4	89,7	52,0	84,0
+0,04−0,07	78,9	52,8	21,6	86,0	58,8	57,0
+0,07−0,1	87,1	60,9	10,8	70,3	47,1	77,0
+0,1−0,2	68,5	23,5	10,0	77,9	25,0	51,0
+0,2	63,3	54,5	19,3	80,8	20,4	76,0
			Temperatura 200°C			
−0,04	76,3	65,7	25,7	89,7	42,8	83,0
+0,04−0,07	82,0	75,2	17,3	82,2	36,6	57,0
+0,07−0,1	83,2	69,3	29,8	76,0	56,7	54,0
+0,1−0,2	93,1	24,2	15,5	82,6	11,6	65,0
+0,2	70,0	57,7	10,6	76,4	15,0	79,0
			Temperatura 230°C			
−0,04	84,7	100,0	18,3	96,4	44,6	92,0
+0,04−0,07	87,7	90,8	0	94,7	54,4	68,0
+0,07−0,1	87,4	71,5	0	94,0	28,6	66,0
+0,1−0,2	90,3	77,2	19,6	96,1	14,3	72,0
+0,2	77,6	76,6	2,6	78,5	2,2	85,0

zarea zirconiului a avut loc într-o măsură destul de scăzută ceea ce se explică prin stabilitatea sa ridicată față de acid sulfuric și în general față de acizii minerali. După cum se vede randamentul mediu pentru aluminiu a scăzut ușor cu creșterea temperaturii.

În condiții tehnologice de producție experimentală sau industrială, intensificarea procesului de sulfatizare pentru minereuri complexe și sărace înrudite sau asemănătoare față de cel experimentat în această lucrare, se realizează relativ simplu chiar în flux continuu

Tabelul 4

VALORILE MEDII ALE RANDAMENTELOR DE SOLUBILIZARE A ELEMENTELOR ÎN FUNCȚIE DE TEMPERATURA DE SULFATIZARE

Temperatura, °C	Randamentul de solubilizare, %					
	Nb_2O_5	TiO_2	ZrO_2	U_3O_8	Al_2O_3	Fe_2O_3
170	79,0	57,7	16,6	78,2	47,0	71,1
200	81,9	65,5	23,9	80,2	48,7	72,2
230	86,6	81,2	24,1	93,8	34,2	72,1

datorită rezistenței excelente a oțelurilor obișnuite față de acțiunea corosivă a acidului sulfuric chiar la temperaturi ridicate. Pentru realizarea procedeului de sulfatizare la temperaturi mai ridicate de 180—200°C o condiție obligatorie este ermetizarea zonei de reacție pentru a împiedica scăderea bruscă a presiunii parțiale SO_3 în sistem.

Concluzii

1. S-a studiat experimental influența diametrului mediu a particulelor solide pe clasele: —0,04 mm; +0,04—0,075 mm; +0,075—0,1 mm; +0,1—0,2 mm +0,2 mm, și a temperaturii între 170—230°C asupra gradului de sulfatizare și randamentului de solubilizare a Nb, Ti, U, Zr, Al și Fe.

2. Substanța minerală formată din 5—7% biotit; 2—4% zircon în care era prezentă fin disiminat uraninit, 0,3—0,4% piroclor și ca steril un gneis format din feldspat și cuarț, a fost tratată cu acid sulfuric concentrat timp de 2 h la 170°C în aer liber iar la 200 și 230°C în vase de oțel ermetic închise. După sulfatizare, materialul a fost leșiat în apă la temperatura de 90°C timp de 2 h la un raport S/L = 1/2.

3. Datele experimentale au demonstrat că în cazul studiat nu există o dependență proporțională sau liniară între diametrul mediu a particulelor solide și randamentul de solubilizare a metalelor prezente în minereu. Pentru solubilizarea niobiului, diapazonul optim de granulație se află în domeniul de 0,1—0,15 mm, pentru titan 0,075—0,1 mm, iar pentru restul elementelor randamentul de solubilizare maximă se află în domeniul particulelor mărunte — 0,04 mm.

4. Datele experimentale demonstrează clar creșterea randamentelor de solubilizare a metalelor cu creșterea temperaturii și presiunii în sistem. Astfel la creșterea temperaturii de la 170 la 230°C deci cu 60°C, randamentul mediu de solubilizare (vezi tabelul 4) crește pentru Nb cu 8%; Ti 23%, U 16%, Al 20%, Fe 3 %.

5. Realizarea tehnologică a procesului de intensificarea sulfatizării și solubilizării elementelor utile din substanțe minerale sărace și complexe de metale rare este realizabilă fără creșterea consumului de acid sulfuric prin ridicarea temperaturii și presiunii în reactoare chimice ermetic închise și confecționate din oțeluri comune rezistente la acțiunea corosivă a acidului sulfuric.

Bibliografie

1. KOSTIN, V. N., Gidrometallurghia, Izd. Nauka, Moscova, 1976, p. 5.
2. AGEEV, N. V., Gidrometallurghia, Izd. Nauka, Moscova, 1976, p. 6.
3. LASKORIN, B. N., Gidrometallurghia, Izd. Nauka, Moscova, 1976, p. 7.
4. ZEHIKMAN, A. N., ZVERIEV, L. V., Ghidrometallurghia, Izd. Nauka, Moscova, 1976, p. 20.
5. NIEDERKORN, I., Brevet R.S.R. nr. 667848, 1977.
6. HORVATH, Z., SZIKLAVARI, K., MIHALIK, A., Elméleti Kohàszattan, Tankönyvkiadö, Budapesta, 1977.

* * *

brevet

PROCEDEU DE RECUPERARE A PALADIULUI DIN CATALIZATORI UZAȚI PE SUPORT DE ALUMINĂ

BREVET R.S.R. Nr. 65776

Prezenta invenție se referă la un procedeu de recuperare a paladiului din catalizatori uzați pe suport de alumină.

Procedeul de recuperare a paladiului din catalizatori uzați pe suport de alumină prin dezagregare cu acid azotic și precipitarea paladiului sub formă de iodură de paladiu constă în tratarea reperată a probei de catalizator cu acid azotic mai întîi de concentrație 20% și apoi cu concentrația de 5%; urmează fierberea și separarea soluției acide conținînd paladiu solubilizat. Soluția se răcește și se precipită iodura de paladiu cu iodură de potasiu 20%, într-un exces de 50% față de cantitatea stoichiometric necesară, după care soluția se agită, se lasă în repaus 3—6 h, se separă precipitatul, se usucă și se descompune termic la temperatura de 365°C.

Avantajele invenției constau în selectivitatea precipitării cu iodură de potasiu, randamente ridicate obținute la recuperarea paladiului (99%), simplitatea procedeului.

Dosar nr.: 80.115
Data înregistrării: 02.10.1974 Int. Cl.²: B 01 J 23/96
Data publicării: 10.08.1978

Titular:
Combinatul petrochimic
Pitești

DAN GEANĂ

Calculul echilibrelor chimice multicomponente în sisteme eterogene cu faze condensate pure

D.C. 541.123

An algorithm (based on the White, Johnson and Danzig method) is presented for the computation of the chemical equilibrium in multicomponent heterogenous systems with pure condensation phases. The algorithm suggested was applied to the reaction system of catalytic reforming of ethane with steam. It was possible to estimate the conditions for the formation of carbon solid phase in equilibrium and the corresponding composition of the gaseous phase.

În sisteme heterogene cu faze condensate pure în care are loc o reacție chimică, compoziția de echilibru se calculează pe baza ecuației constantei de echilibru.

În sisteme de interes practic au loc simultan mai multe reacții chimice. În aceste sisteme, calculul compoziției de echilibru se efectuează prin metode numerice [1].

În această lucrare se propune un algoritm de calcul bazat pe metoda White, Johnson și Danzig [2] (cunoscută ca metoda RAND). Este prezentată aplicarea acestui algoritm la studiul echilibrelor chimice multicomponente în sisteme eterogene în care o parte din componenți se află în faze condensate pure. Este posibilă, astfel, studierea efectului temperaturii, presiunii și compoziției inițiale asupra compoziției de echilibru. Ca sistem de studiu s-a ales sistemul etan-abur care în practica industrială se întîlnește în procesul de reformare catalitică pentru producerea de hidrogen.

Algoritmul prezentat în lucrare face posibil un studiu termodinamic al sistemului etan-abur în vederea stabilirii condițiilor în care apar depunerile de carbon în instalație.

Formularea matematică a problemei

Sistemul de reacție care implică N componenți chimici și $\varnothing$ faze poate fi descris cu ajutorul funcției entalpie liberă (G) în forma [3]:

$$G = \sum_{\alpha=1}^{\varnothing} \sum_{i=1}^{N} n_i^{\alpha} \mu_i^{\alpha} \qquad (1)$$

La echilibru, la temperatură și presiune constante, funcția G este minimă:

$$\min G = \sum_{\alpha=1}^{\varnothing} \sum_{i=1}^{N} n_i^{\alpha} \mu_i^{\alpha} \qquad (2)$$

Problema echilibrului este deci de a determina valorile n_i^{α} care minimizează funcția entalpie liberă. Problema este în plus supusă unor restricții fizico-chimice:

— numerele de moli n_i^{α} trebuie să fie pozitive:

$$n_i^{\alpha} \geqslant 0 \qquad (i = 1,2 \ldots N;\ \alpha = 1,2 \ldots \varnothing) \qquad (3)$$

— numărul de moli dintr-un component din fiecare fază trebuie să satisfacă legea conservării numerelor de atomi (bilanțuri de material):

$$\sum_{\alpha=1}^{\varnothing} \sum_{i=1}^{N} a_{ji}^{\alpha} n_i^{\alpha} = b_j \qquad \begin{matrix}(j = 1,2 \ldots M)\\(\alpha = 1,2 \ldots \varnothing)\end{matrix} \qquad (4)$$

$$n_i = \sum_{\alpha=1}^{\varnothing} n_i^{\alpha} \qquad (5)$$

Atunci formularea matematică a problemei echilibrului este redată de relațiile (2—5). În această formă calculul echilibrului chimic este o problemă de optimizare sau de programare neliniară [1,4—6].

Pentru un sistem de reacție multicomponent eterogen în care o parte din componenți se află numai ca faze condensate pure, problema echilibrului chimic (2—5) se simplifică astfel:

$$\min G = \sum_{i=1}^{NC} n_i \mu_i + \sum_{i=NC+1}^{N} n_i \mu_i \qquad (6)$$

în care NC este numărul de componenți care se află numai ca faze condensate pure.

Restricțiile devin:

$$n_i \geqslant 0 \qquad (i = 1,2 \ldots NC, \ldots N) \qquad (7)$$

$$\sum_{i=1}^{N} a_{ji} n_i = b_j \qquad (j = 1,2, \ldots M) \qquad (8)$$

Aplicarea metodei RAND la sisteme eterogene cu faze condensate pure

Pentru sisteme de reacție eterogene cu o parte din componenți aflați ca faze condensate pure, conside-

rînd comportare ideală în faza gazoasă, ecuaţia pentru entalpia liberă (G) devine:

$$G = \sum_{i=1}^{NC} n_i \mu_i^0(T) + \sum_{i=NC+1}^{N} n_i \left(\mu_i^0(T) + RT \ln P + RT \ln \frac{n_i}{n_g} \right) \quad (9)$$

în care:

$$n_g = \sum_{i=NC+1}^{N} n_i$$

Ecuaţia (9) poate fi scrisă în forma:

$$g = \frac{G}{RT} = \sum_{i=1}^{NC} n_i g_i^0 + \sum_{i=NC+1}^{N} n_i \left(g_i^{\square} + \ln \frac{n_i}{n_g} \right) \quad (10)$$

cu notaţiile:

$$g_i^0 = \frac{\mu_i^0(T)}{RT} \qquad (i = 1,2, \ldots NC)$$

$$g_i^{\square} = \frac{\mu_i^0(T)}{RT} + \ln P \qquad (i = NC+1, \ldots N) \quad (11)$$

Metoda RAND [2] este o metodă de cea mai rapidă coborîre de ordinul doi. Algoritmul acestei metode şi aplicaţii la sisteme în fază omogenă (gazoasă) sînt prezentate într-o serie de publicaţii [1, 2, 4, 7]. Aplicaţiile metodei RAND la sisteme eterogene cu faze condensate pure sînt mult mai puţin numeroase, preferîndu-se alte metode ca de exemplu metoda Brinkley [1, 8]. Din acest motiv se consideră necesară prezentarea detaliată a metodei RAND pentru astfel de sisteme.

Pentru rezolvarea problemei de optimizare (6—8), în metoda RAND se efectuează la fiecare iteraţie k, o dezvoltare în serie Taylor a funcţiei g (ecuaţia 10), reţinîndu-se termenii de gradul doi:

$$g\left(n_i^{k+1}\right) = g\left(n_i^k\right) + \left\| n_i^{k+1} - n_i^k \right\|^T \cdot \nabla g\left(n_i^k\right) + \frac{1}{2} \left\| n_i^{k+1} - n_i^k \right\|^T \cdot \mathrm{Hess}\left(n_i^k\right) \cdot \left\| n_i^{k+1} - n_i^k \right\| \quad (12)$$

Restricţiile egalităţii (9) sînt considerate aplicînd metoda multiplicatorilor Lagrange. Se obţine funcţia Lagrange $L(n_i^{k+1}, \Pi_j)$:

$$L\left(n_i^{k+1}, \Pi_j\right) = g\left(n_i^{k+1}\right) + \sum_{j=1}^{M} \Pi_j \left(- \sum_{i=1}^{N} a_{ji} n_i^{k+1} + b_j \right) \quad (13)$$

La acest stadiu se minimizează funcţia Lagrange. Condiţiile de minim sînt:

$$\frac{\partial L\left(n_i^{k+1}, \Pi_j\right)}{\partial n_i^{k+1}} = 0 \qquad (i = 1,2, \ldots N)$$

$$\frac{\partial L\left(n_i^{k+1}, \Pi_j\right)}{\partial \Pi_j} = 0 \qquad (j = 1,2, \ldots M) \quad (14)$$

Pentru tipul de sisteme considerat vectorul $\nabla g(n_i^k)$ are forma:

$$\nabla g\left(n_i^k\right) = \begin{Vmatrix} g_1^0 \\ \cdot \\ \cdot \\ g_{NC}^0 \\ g_{NC+1}^{\square} + \ln \dfrac{n_{NC+1}^k}{n_g^k} \\ \cdot \\ \cdot \\ g_N^{\square} + \ln \dfrac{n_N^k}{n_g^k} \end{Vmatrix} \quad (15)$$

Elementele matricei hessiene sînt:

$$\frac{\partial^2 g^k}{\partial n_i \partial n_l} = 0 \qquad \begin{cases} i = 1,2, \ldots NC \\ l = 1,2, \ldots NC, \ldots N \end{cases}$$

$$\frac{\partial^2 g^k}{\partial n_i \partial n_l} = 0 \qquad \begin{cases} i = NC+1, \ldots N \\ l = 1,2, \ldots NC \end{cases} \quad (16)$$

$$\frac{\partial^2 g^k}{\delta n_i \partial n_l} = \frac{\delta_{il}}{n_i^k} - \frac{1}{n_g^k} \qquad \begin{cases} i = NC+1, \ldots N \\ l = NC+1, \ldots N \end{cases}$$

δ_{il} este simbolul lui Kronecker avînd valorile $\delta_{il} = 1$ pentru $i = l$ şi $\delta_{il} = 0$ pentru $i \neq l$.

Ecuaţiile (14) devin:

$$g_i^0 - \sum_{j=1}^{M} \Pi_j a_{ji} = 0 \qquad (i = 1,2, \ldots NC) \quad (17)$$

$$\left(g_i^{\square} + \ln \frac{n_i^k}{n_g^k} \right) + \left(\frac{n_i^{k+1}}{n_i^k} - \frac{n_g^{k+1}}{n_g^k} \right) - \sum_{j=1}^{M} \Pi_j a_{ji} = 0 \qquad (i = NC+1, \ldots N) \quad (18)$$

$$\sum_{i=1}^{N} a_{ji} n_i^{k+1} = b_j \qquad (j = 1,2, \ldots M) \quad (19)$$

în care:

$$n_g^{k+1} = \sum_{i=NC+1}^{N} n_i^{k+1} \quad (20)$$

Ecuaţiile (17—20) formează un sistem de $(N+M+1)$ ecuaţii liniare cu tot atîtea necunoscute (n_i^{k+1}, n_g^{k+1} şi π_j).

Sistemul poate fi simplificat după Balzhiser, Samuels şi Eliassen [9] astfel:

— din ecuaţiile (18) se explicitează n_i^{k+1}

$$n_i^{k+1} = n_i^k \left[\frac{n_g^{k+1}}{n_g^k} + \sum_{j=1}^{M} \Pi_j a_{ji} - \left(g_i^{\square} + \ln \frac{n_i^k}{n_g^k} \right) \right] \qquad (i = NC+1, \ldots N) \quad (21)$$

— se substituie (21) în (20) rezultînd după reducere

$$\sum_{i=NC+1}^{N} n_i^k \sum_{j=1}^{M} \Pi_j a_{ji} = \sum_{i=NC+1}^{N} n_i^k \left(g_i^{\square} + \ln \frac{n_i^k}{n_g^k} \right) \quad (22)$$

— ecuaţiile (17) se multiplică cu n_i^k ($i = 1,2, \ldots NC$) şi se însumează

$$\sum_{i=1}^{NC} n_i^k \sum_{j=1}^{M} \Pi_j a_{ji} = \sum_{i=1}^{NC} n_i^k g_i^0 \quad (23)$$

Tabelul 1

SISTEM $C_2H_6 + H_2O$. EFECTUL CANTITĂȚILOR INIȚIALE DE C_2H_6 ȘI H_2O ASUPRA COMPOZIȚIEI DE ECHILIBRU

$T = 1000$ K, $P = 1$ atm

$n^0_{C_2H_6}$		1			1			2			3		
$n^0_{H_2O}$		2			1			1			1		
i		n_i^k ($k=0$)	n_i^*	X_i^*	n_i^k ($k=0$)	n_i^*	X_i^*	n_i^k ($k=0$)	n_i^*	X_i^*	n_i^k ($k=0$)	n_i^*	X_i^*
H_2		2,693	4,09658	0,64812	1,693	3,32372	0,73682	1,993	5,85043	0,80351	4,993	8,38460	0,83412
CO_2		0,01	0,11548	0,01827	0,01	$5,578 \cdot 10^{-2}$	0,01237	0,01	$3,586 \cdot 10^{-2}$	$4,925 \cdot 10^{-3}$	0,01	$2,655 \cdot 10^{-2}$	$2,641 \cdot 10^{-3}$
CO		0,08	1,54486	0,24442	0,08	0,69808	0,15476	0,08	0,71170	0,09775	0,08	0,71950	0,07158
H_2O		0,002	0,22415	0,03546	0,002	0,19034	0,04219	0,002	0,21660	0,02975	0,002	0,22743	0,02262
CH_4		0,5	0,33964	0,05373	0,5	0,24297	0,05386	0,5	0,46647	0,06407	0,5	0,69397	0,06904
C_2H_6		0,1	$3,659 \cdot 10^{-7}$	$5,788 \cdot 10^{-8}$	0,1	$1,651 \cdot 10^{-6}$	$3,660 \cdot 10^{-7}$	1,0	$3,744 \cdot 10^{-6}$	$5,142 \cdot 10^{-7}$	1,0	$1,14 \cdot 10^{-5}$	$1,134 \cdot 10^{-6}$
C_2H_4		0,45	$2,608 \cdot 10^{-6}$	$4,126 \cdot 10^{-7}$	0,45	$1,566 \cdot 10^{-6}$	$3,472 \cdot 10^{-7}$	0,45	$3,154 \cdot 10^{-6}$	$4,331 \cdot 10^{-7}$	0,45	$4,221 \cdot 10^{-6}$	$4,2 \cdot 10^{-7}$
C_2H_2		0,105	$7,695 \cdot 10^{-12}$	$1,217 \cdot 10^{-12}$	0,105	$1,985 \cdot 10^{-10}$	$4,401 \cdot 10^{-11}$	0,105	$4,339 \cdot 10^{-10}$	$5,96 \cdot 10^{-11}$	0,105	$1,096 \cdot 10^{-8}$	$1,09 \cdot 10^{-9}$
O_2		0,949	$<10^{-15}$	$<10^{-15}$	0,449	$<10^{-15}$	$<10^{-15}$	0,449	$<10^{-15}$	$<10^{-15}$	0,449	$<10^{-15}$	$<10^{-15}$
C		0,1	$<10^{-15}$	—	0,1	1,00315	—	0,3	2,78598	—	2,3	4,55996	—
total		4,989	6,32071	1,0	3,489	5,51404	1,0	4,44	10,06704	1,0	9,889	14,61201	1,0
n_g		4,889	6,32071	—	3,389	4,51089	—	4,14	7,28106	—	7,589	10,05205	—
$\Delta V\%$		110,7			125,5			142,7			151,3		
g	inițial	1,98669			3,52277			13,21137			11,4773		
	final	−53,34915			−27,22775			−27,99335			−28,58731		
	$dg/d\lambda$	$-7,018 \cdot 10^{-2}$			$-4,104 \cdot 10^{-5}$			$-5,78 \cdot 10^{-4}$			$-1,26 \cdot 10^{-4}$		

Tabelul 2

SISTEM $C_2H_6 + H_2O$. INFLUENȚA TEMPERATURII ASUPRA COMPOZIȚIEI LA ECHILIBRU

Condiții	$T = 1100$ K, $P = 1$ atm		$T = 900$ K, $P = 1$ atm		$T = 900$ K, $P = 1$ atm		$T = 1100$ K, $P = 1$ atm	
$n^0_{C_2H_6}$	1		1		1		1	
$n^0_{H_2O}$	1		2		1		2	
i	n_i^*	X_i^*	n_i^*	X_i^*	n_i^*	X_i^*	n_i^*	X_i^*
H_2	3,73267	0,77359	2,76184	0,52290	2,50124	0,64071	4,64403	0,68910
CO_2	0,01231	0,00255	0,33928	0,06424	0,12169	0,03117	0,03515	0,00522
CO	0,91756	0,19016	0,80161	0,15177	0,30642	0,07849	1,83447	0,27221
H_2O	0,05785	0,01199	0,51989	0,09843	0,45023	0,11533	0,09522	0,01413
CH_4	0,10474	0,02171	0,85912	0,16266	0,52425	0,13429	0,13038	0,01935
C_2H_6	$7,577 \cdot 10^{-8}$	$1,57 \cdot 10^{-8}$	$1,477 \cdot 10^{-5}$	$2,797 \cdot 10^{-6}$	$5,945 \cdot 10^{-6}$	$1,523 \cdot 10^{-7}$	$1,162 \cdot 10^{-7}$	$1,724 \cdot 10^{-8}$
C_2H_4	$1,831 \cdot 10^{-6}$	$3,79 \cdot 10^{-7}$	$1,899 \cdot 10^{-6}$	$3,595 \cdot 10^{-7}$	$6,35 \cdot 10^{-7}$	$1,627 \cdot 10^{-6}$	$3,419 \cdot 10^{-6}$	$5,072 \cdot 10^{-7}$
C_2H_2	$3,539 \cdot 10^{-11}$	$7,33 \cdot 10^{-12}$	$2,464 \cdot 10^{-10}$	$4,666 \cdot 10^{-11}$	$2,069 \cdot 10^{-11}$	$5,30 \cdot 10^{-12}$	$6,026 \cdot 10^{-8}$	$8,941 \cdot 10^{-9}$
O_2	$<10^{-15}$	$<10^{-15}$	$<10^{-15}$	$<10^{-15}$	$< 10^{-15}$	$<10^{-15}$	$<10^{-15}$	$< 10^{-15}$
C	0,96540	—	$<10^{-15}$	—	1,04763	—	$<10^{-15}$	—
total	5,79053	1,0	5,28174	1,0	4,95146	1,0	6,73924	1,0
n_g	4,82513	—	5,28174	—	3,90383	—	6,73924	—
ΔV, %	141,2		76,0		95,2		124,6	
g inițial	3,83654		1,61836		3,15443		2,30047	
g final	−25,60115		−58,28702		−29,96138		−50,28316	
$dg/d\lambda$	$-5,844 \cdot 10^{-4}$		$-1,881 \cdot 10^{-6}$		$-4,37 \cdot 10^{-5}$		$-3,83 \cdot 10^{-4}$	

Tabelul 3

SISTEM $C_2H_6 + H_2O$. INFLUENȚA PRESIUNII ASUPRA COMPOZIȚIEI LA ECHILIBRU.
$T = 1000$ K; CANTITĂȚI INIȚIALE $n^0_{C_2H_6}/n^0_{H_2O} = 1/2$

P, atm	5		10		30		50	
i	n_i^*	X_i^*	n_i^*	X_i^*	n_i^*	X_i^*	n_i^*	X_i^*
H_2	2,64899	0,50439	2,05289	0,42517	1,31869	0,30516	1,07094	0,25776
CO_2	0,27125	0,05165	0,31033	0,06427	0,33661	0,07789	0,33864	0,08151
CO	0,85470	0,16274	0,60386	0,12506	0,32409	0,07500	0,23811	0,05748
H_2O	0,60290	0,11480	0,77559	0,16063	1,00281	0,23206	1,08399	0,26090
CH_4	0,87400	0,16641	1,08559	0,22483	1,33890	0,30983	1,42232	0,34233
C_2H_6	$3,66 \cdot 10^{-5}$	$6,97 \cdot 10^{-6}$	$1,134 \cdot 10^{-4}$	$2,348 \cdot 10^{-5}$	$2,318 \cdot 10^{-4}$	$5,365 \cdot 10^{-5}$	$1,399 \cdot 10^{-4}$	$3,368 \cdot 10^{-5}$
C_2H_4	$7,612 \cdot 10^{-6}$	$1,449 \cdot 10^{-6}$	$9,206 \cdot 10^{-6}$	$1,908 \cdot 10^{-6}$	$1,007 \cdot 10^{-5}$	$2,329 \cdot 10^{-6}$	$6,253 \cdot 10^{-6}$	$1,505 \cdot 10^{-6}$
C_2H_2	$4,896 \cdot 10^{-9}$	$9,323 \cdot 10^{-10}$	$4,215 \cdot 10^{-9}$	$8,729 \cdot 10^{-10}$	$2,067 \cdot 10^{-9}$	$4,784 \cdot 10^{-10}$	$1,256 \cdot 10^{-9}$	$3,024 \cdot 10^{-10}$
O_2	$<10^{-15}$	$<10^{-15}$	$<10^{-15}$	$<10^{-15}$	$<10^{-15}$	$<10^{-15}$	$<10^{-15}$	$<10^{-15}$
C	$<10^{-15}$	—	$<10^{-15}$	—	$<10^{-15}$	—	$<10^{-15}$	—
total	5,25184	1,0	4,82837	1,0	4,32133	1,0	4,15414	1,0
n_g	5,25184	—	4,82837	—	4,32133	—	4,15414	—
ΔV,%	75,1		60,9		44,0		38,5	
g inițial	9,85524		13,24403		18,61516		21,11258	
g final	−44,07875		−40,59163		−35,58449		−33,42178	
$dg/d\lambda$	$-3,57 \cdot 10^{-5}$		$-1,81 \cdot 10^{-4}$		$-7,57 \cdot 10^{-5}$		$-3,58 \cdot 10^{-4}$	

Tabelul 4

SISTEM $C_2H_6 + H_2O$. INFLUENȚA PRESIUNII ASUPRA COMPOZIȚIEI LA ECHILIBRU
$T = 1000$ K; CANTITĂȚI INIȚIALE $n^0_{C_2H_6}/n^0_{H_2O} = 1/1$

Condiții		Sistem eterogen								Sistem omogen	
P, atm		5		10		30		50		10	
i		n_i^*	X^*	n_i^*	X_i^*	n_i^*	X_i^*	n_i^*	X_i^*	n_i^*	X_i^*
H_2		2,25414	0,59054	1,75215	0,49895	1,09688	0,35094	0,86626	0,28954	1,13712	0,34065
CO_2		0,09752	0,02555	0,10802	0,03076	0,11680	0,03737	0,11894	0,03975	0,12977	0,03887
CO		0,38001	0,09955	0,27118	0,07722	0,15430	0,04937	0,11745	0,03926	0,53926	0,16155
H_2O		0,42496	0,11133	0,51281	0,14603	0,61208	0,19583	0,64469	0,21548	0,20116	0,06026
CH_4		0,66042	0,17302	0,86746	0,24702	1,14551	0,36649	1,24447	0,41595	1,33066	0,39863
C_2H_6		$1,79 \cdot 10^{-5}$	$4,689 \cdot 10^{-6}$	$3,731 \cdot 10^{-5}$	$1,062 \cdot 10^{-5}$	$1,055 \cdot 10^{-6}$	$3,375 \cdot 10^{-7}$	$3,34 \cdot 10^{-5}$	$1,117 \cdot 10^{-5}$	$1,11 \cdot 10^{-4}$	$3,34 \cdot 10^{-5}$
C_2H_4		$4,39 \cdot 10^{-6}$	$1,15 \cdot 10^{-6}$	$5,78 \cdot 10^{-6}$	$1,646 \cdot 10^{-6}$	$6,62 \cdot 10^{-6}$	$2,12 \cdot 10^{-6}$	$8,278 \cdot 10^{-6}$	$2,767 \cdot 10^{-6}$	$2,97 \cdot 10^{-5}$	$8,903 \cdot 10^{-6}$
C_2H_2		$1,534 \cdot 10^{-10}$	$4,02 \cdot 10^{-11}$	$8,496 \cdot 10^{-11}$	$2,42 \cdot 10^{-10}$	$2,003 \cdot 10^{-10}$	$6,409 \cdot 10^{-11}$	$5,70 \cdot 10^{-10}$	$1,906 \cdot 10^{-10}$	$5,26 \cdot 10^{-10}$	$1,57 \cdot 10^{-10}$
O_2		$<10^{-15}$	$<10^{-15}$	$<10^{-15}$	$<10^{-15}$	$< 10^{-15}$	$<10^{-15}$	$<10^{-5}$	$<10^{-15}$	$<10^{-15}$	$<10^{-15}$
C		0,86206	—	0,75325	—	0,58336	—	0,51906	—	—	—
total		4,67912	1,0	4,26490	1,0	3,70893	1,0	3,5109	1,0	3,33808	1,0
n_g		3,81706	—	3,51165	—	3,12557	—	2,99184	—	3,33808	—
ΔV. %		90,8		75,6		56,3		49,6		66,9	
g	inițial	8,97715		11,32623		15,04942		16,78061		−13,79153	
	final	−20,50354		−17,96570		−14,3318		−12,77138		−17,51088	
	$dg/d\lambda$	$-3,53 \cdot 10^{-4}$		$-4,68 \cdot 10^{-4}$		$-2,73 \cdot 10^{-4}$		$-6,15 \cdot 10^{-4}$		$-1,92 \cdot 10^{-3}$	

— se însumează ecuaţiile (22) şi (23)

$$\sum_{i=1}^{N} n_i^k \sum_{j=1}^{M} \Pi_j a_{ji} = \sum_{i=1}^{NC} n_i^k g_i^0 + \sum_{i=NC+1}^{N} n_i^k \left(g_i^{\square} + \ln \frac{n_i^k}{n_g^k} \right) \quad (24)$$

— se inversează ordinea de însumare în membrul stîng al ecuaţiei (24) şi considerînd ecuaţiile de bilanţ se obţine:

$$\sum_{j=1}^{M} \Pi_j b_j = \sum_{i=1}^{NC} n_i^k g_i^0 + \sum_{i=NC+1}^{N} n_i^k \left(g_i^{\square} + \ln \frac{n_i^k}{n_g^k} \right) \quad (25)$$

— se substituie (21) în (19) care devine:

$$\sum_{i=1}^{NC} a_{ji} n_i^{k+1} + \sum_{i=NC+1}^{N} a_{ji} \left[n_g^{k+1} \frac{n_i^k}{n_g^k} + n_i^k \sum_{l=1}^{M} \Pi_l a_{li} - \right.$$

$$\left. - n_i^k \left(g_i^{\square} + \ln \frac{n_i^k}{n^k} \right) \right] = b_j \qquad (j = 1, \ldots M) \quad (26)$$

— ecuaţiile (26) se rearanjează în forma:

$$\sum_{l=1}^{M} r_{jl} \Pi_l + \sum_{i=1}^{NC} a_{ji} n_i^{k+1} + n_g^{k+1} \left(\sum_{i=NC+1}^{N} a_{ji} \frac{n_i^k}{n_g^k} \right) =$$

$$= b_j + \sum_{i=NC+1}^{N} a_{ji} n_i^k \left(g_i^{\square} + \ln \frac{n_i^k}{n_g^k} \right) \quad (27)$$

$$(j = 1,2, \ldots M)$$

în care:

$$r_{jl} = \sum_{i=NC+1}^{N} a_{ji} a_{li} n_i^k \quad (28)$$

Ecuaţiile (27), (17) şi (25) formează un sistem de $(M + NC + 1)$ ecuaţii liniare cu necunoscutele $\pi_j (j = 1,2 \ldots M)$, $n_i^{k+1} (i = 1,2 \ldots NC)$ şi n_g^{k+1}. După rezolvarea acestui sistem se pot calcula cu ecuaţia (21) valorile $n_i^{k+1} (i = NC + 1, \ldots N)$.

Se obţine o direcţie de coborîre:

$$\| d_i^k \| = \| n_i^{k+1} - n_i^k \|. \quad (29)$$

Această direcţie este ajustată utilizînd un parametru $0 \leqslant \lambda \leqslant 1$ a cărui valoare se alege astfel ca restricţiile (7) să fie satisfăcute şi ca minimul să nu fie depăşit. Ultima condiţie este îndeplinită dacă derivata după direcţie $dg/d\lambda$ nu devine pozitivă.

Derivata după direcţie este calculată aproximativ cu relaţia:

$$\frac{dg}{d\lambda} = \sum_{i=1}^{NC} d_i^k g_i^0 + \sum_{i=NC+1}^{N} d_i^k \left(g_i^{\square} + \ln \frac{n_i^k + \lambda d_i^k}{n_g^k + \lambda d^k} \right) \quad (30)$$

în care:

$$d^k = \sum_{i=NC+1}^{N} d_i^k \quad (31)$$

Algoritmul de calcul

Utilizînd metoda RAND s-a elaborat un program general de calcul în limbaj FORTRAN care poate fi aplicat atît la sisteme în fază omogenă (gazoasă), cît şi la sisteme eterogene în care o parte din componenţi se află numai ca faze condensate pure. Algoritmul de calcul propus cuprinde următoarele etape:

a — se introduc datele iniţiale $\left(T, P, NC, N, M, n_i^0, a_{ji}, \mu_i^0\right)$, se alege un punct iniţial admisibil n_i^k $(k = 0)$.

b — se verifică dacă sistemul este considerat eterogen. Dacă $NC = 0$ se continuă cu (*c*), dacă $NC > 0$ salt la (*d*).

c — se calculează valorile n_i^{k+1} cu metoda RAND aplicată la sistemul omogen. Salt la (*e*).

d — se calculează valorile n_i^{k+1} cu metoda RAND aplicată la sistemul eterogen cu o parte din componenţi aflaţi ca faze condensate pure. Se utilizează ecuaţiile (27), (17) (25) şi (21). Se calculează d_i^k cu relaţia (29).

e — se determină λ pentru verificarea restricţiilor (7) şi pentru ca $dg/d\lambda$ (ec. 30) să nu devină pozitivă.

f — test convergenţă. Dacă $\lambda \ll \lambda_{min}$ salt la (*k*), dacă nu, continuă cu (*g*).

g — se calculează: $n_i^{k+1} = n_i^k + \lambda d_i^k$

h — test convergenţă. Dacă $\dfrac{n_i^{k+1} - n_i^k}{n_i^{k+1}} \leqslant \varepsilon_1$ sal la (*k*), dacă nu, se continuă cu (*i*),

i — se verifică: dacă $n_i^{k+1} > \varepsilon_2$, salt la (*j*). Dacă $n_i^{k+1} \leqslant \varepsilon_2$, se elimină componentul *i* din calcule şi se determină noua valoare *NC*. Se continuă cu (*j*)

j — se pune $n_i^k := n_i^{k+1}$ şi se reia de la (*b*),

k — se încheie.

Algoritmul propus are avantajul de a fi aplicabil în cazul în care nu se cunoaşte apriori, dacă sistemul este în condiţiile date omogen, sau eterogen cu o parte din componenţi formînd faze condensate pure. Se introduc iniţial o serie de componenţi care se presupune că pot forma în condiţiile date faze condensate pure. Dacă aceşti componenţi, ca de altfel şi componenţi din faza gazoasă, nu sînt posibili în amestecul de echilibru ei vor fi eliminaţi din calcule prin etapa (*i*). Algoritmul propus nu impune nici o restricţie privind numărul total al componenţilor, sau numărul fazelor condensate pure. S-au considerat $\varepsilon_1 = 0{,}001$, $\varepsilon_2 = 10^{-15}$ şi $\lambda_{min} = 10^{-15}$.

Aplicaţia algoritmului propus la sistemul etan—abur

Sistemul etan—abur utilizat în industrie în procesul de reformare catalitică pentru producerea de hidrogen prezintă în anumite condiţii de *P*, *T* şi raport molar iniţial etan—abur $(n^0_{C_2H_6}/n^0_{H_2O})$, formarea unei faze condensate pure, *C* solid. Este stabilit empiric că în general depunerile de *C* apar pentru rapoarte molare iniţiale $n^0_{C_2H_6}/n^0_{H_2O} > 1/3$. Pentru cazul sistemului etan—abur omogen (fazăgazo asă) rezultatele calculelor de echilibru au fost prezentate în altă lucrare [4].

Utilizînd algoritmul propus în această lucrare, au fost efectuate calcule de echilibru chimic pentru a se stabili efectul *T*, *P* şi a raportului molar iniţial $n^0_{C_2H_6}/n^0_{H_2O}$ asupra compoziţiei sistemului la echilibru şi condiţiile în care apare faza *C* solid.

Tabelul 1 prezintă efectul raportului molar iniţial $n^0_{C_2H_6}/n^0_{H_2O}$ asupra compoziţiei de echilibru a sistemului etan—abur la $T = 1\,000$ K şi $P = 1$ atm. Sînt date cantităţile la echilibru (moli) din fiecare component (n_i^*), fracţiile molare la echilibru (X_i^*)

și aproximarea inițială cu care s-a început iterația (n_i^k, $k = 0$).

Sînt de menționat următoarele:

— cantitatea de O_2 este $<10^{-15}$ moli pentru toate rapoartele molare inițiale studiate ($\varepsilon_2 = 10^{-15}$);

— formarea fazei C solid nu este termodinamic posibilă la raportul $n^0_{C_2H_6}/n^0_{H_2O} = 1/2$. Cantitatea de C la echilibru crește pe măsura creșterii raportului molar $n^0_{C_2H_6}/n_{H_2O}$;

— cantitatea de H_2 trece printr-un minim la raportul molar inițial $n^0_{C_2H_6}/n^0_{H_2O} = 1/1$. Cantitatea mare de H_2 care s-ar putea obține la raportul $n^0_{C_2H_6}/n^0_{H_2O} = 3/1$ trebuie considerată numai în condițiile prezenței simultane a unei mari cantități de C solid;

— cantitatea de CH_4 trece, de asemenea, printr-un minim la raportul $n^0_{C_2H_6}/n^0_{H_2O} = 1/1$ și crește apoi pe măsura creșterii acestui raport.

— componenții C_2H_6, C_2H_4 și C_2H_2 sînt prezenți la echilibru în cantități foarte mici. Prezența acestora poate fi importantă în procese de prelucrare ulterioare pe care le-ar influența eventual, chiar în cantități foarte mici.

În continuare s-a studiat efectul temperaturii asupra compoziției la echilibru. Deoarece industrial [10] se utilizează temperaturi în jur de 1 000 K, s-a cercetat doar efectul T în domeniul 900—1 100 K.

Tabelul 2 prezintă compozițiile de echilibru la temperaturile de 900 și 1 100 K, la P = 1 atm și rapoarte molare inițiale $n^0_{C_2H_6}/n^0_{H_2O}$ egale cu 1/2 și respectiv 1/1. Se poate observa că pentru raportul $n^0_{C_2H_6}/n^0_{H_2O} = 1/2$ nu apar depuneri de C solid nici la temperaturile de 900 și 1 100K. Pentru raportul $n^0_{C_2H_6}/n^0_{H_2O} = 1/1$, influența temperaturii se manifestă printr-o ușoară creștere a cantității de C la scăderea temperaturii. Modul în care temperatura influențează compoziția de echilibru se poate urmări pentru fiecare component în tabelul 2 și respectiv tabelul 1 (pentru $T = 1\,000$ K).

Efectul presiunii, studiat la $T = 1\,000$ K, este prezentat în tabelul 3 pentru raportul molar inițial $n^0_{C_2H_6}/n^0_{H_2O} = 1/2$ și în tabelul 4 pentru raportul $n^0_{C_2H_6}/n^0_{H_2O} = 1/1$.

Din tabelul 3 rezultă că presiuni pînă la 50 atm nu duc la depuneri de C pentru raportul molar inițial $n^0_{C_2H_6}/n^0_{H_2O} = 1/2$. La raportul $n^0_{C_2H_6}/n^0_{H_2O} = 1/1$ se poate observa din tabelul 4, că o creștere de presiune pînă la 50 atm duce la o micșorare importantă a cantității de C și de H_2, pe seama în principal a creșterii cantității de CH_4 în amestecul de echilibru.

Limitarea presiunii la valori $\leqslant 50$ atm s-a făcut din considerente legate de comportarea ideală a sistemului [4].

În tabelul 4 este prezentată pentru comparație compoziția de echilibru la $P = 10$ atm, fără considerarea formării în sistem, în condițiile date, a C solid. Calculul efectuat pentru sistem omogen conduce, după cum se poate observa, la o compoziție de echilibru sensibil diferită de aceea care se obține pentru sistemul eterogen.

Valorile $\mu_i^0(T)$ au fost considerate egale cu entalpiile libere standard de formare ale diferiților componenți, $(\Delta_f G_T^0)_i$. Acestea au fost calculate printr-o metodă matricială [11] din date termochimice standard.

Tabelele 1—4 mai conțin și valorile sumei numerelor de moli în fază gazoasă (n_g) și variația relativă de volum a sistemului ($\Delta V\%$).

Ultimele linii ale tabelelor 1—4 prezintă valorile funcției g în punctul inițial de la care s-a început iterația ($n_i^{k=0}$) și în punctul final (n_i^*).

Este dată, de asemenea, valoarea derivației după direcție ($dg/d\lambda$) la ultima iterație.

Aceste date dau posibilitatea aprecierii preciziei calculului compoziției de echilibru [4].

Lista de notații

a_{ji} — număr de atomi de element j în componentul i (cu indice superior, a_{ji}^{α}), pentru faza α)
b_j — abundența elementului j în sistem
$\|d_i^k\|$ — vectorul direcție de coborîre la iterația k
d^k — mărime definită cu relația (31)
$g, g_i^0, g_i^{\square}$ — funcții definite prin relațiile (10—11)
G — entalpia liberă totală a sistemului
$\mathrm{Hess}(n_i^k)$ — matricea hessiană la iterația k
L — funcție Lagrange
M — număr de elemente chimice în sistem
n_i — număr de moli de component i (cu indice superior, n_i^{α}, pentru faza α, respectiv n_i^k pentru iterația k, n_i^* la echilibru și n_i^0 inițial)
n_g — număr de moli total în faza gazoasă
N — numărul total de componenți în sistem
NC — numărul de componenți care se află numai ca faze condensate pure
P — presiune totală
r_{jl} — mărime definită cu relația (28)
R — constanta gazelor
T — temperatura absolută, ca indice superior transpunere pentru vectori
X_i^* — fracția molară a componentului i la echilibru în fază gazoasă
ΔV — variația relativă de volum a sistemului
λ — parametru definit în ecuația (30)
$\mu_i, \mu_i^{\alpha}\ \mu_i^0(T)$ — potențial chimic, potențialul chimic în faza α, potențialul chimic standard
Π_j — multiplicator Lagrange
$\varnothing$ — număr de faze
$\nabla g(n_i^k)$ — vectorul gradient la iterația k

Bibliografie

1. VAN ZEGGEREN, F., STOREY, S. H., The computation of chemical equilibrium, Cambridge Univ. Press, 1970.
2. WHITE, W. B., JOHNSON, S. M. și DANZIG, G. B., J. Chem. Phys., **28**, 1958, p. 751.
3. BOYTON, F. B., J. Chem. Phys., **32**, 1960, p. 1880.
4. GEANĂ, D., DANEȘ, F., Bulet. Inst. Politehnic Buc., **40**, nr. 3, 1978, p. 31.
5. GEANĂ, D., POPESCU, D., Rev. Chim. **29**, nr. 5, 1977, p. 433.
6. TERTIȘKO, M., POPESCU, D., GEANĂ, D., Proceedings of the 5th symposium „Computer in Chemical Engineering", Vysoke Tatry (Czechoslovakia), 1977, p. 690.
7. MIHAIL, R., Modelarea reactoarelor chimice, Ed. tehnică, București, 1976.
8. BOLL, R. H., J. Chem. Phys., **34**, 1961, p. 1108.
9. BALZHISER, R. E., SAMUELS, M. R., ELIASSEN, J. D., Chemical Engineering Thermodynamics, Prentice Hall, New Jersey, 1972.
10. GEANĂ, D., Rev. Chim. (București), **28**, 1977, p. 1058.
11. SUCIU, GH., TUNESCU, R., Ingineria prelucrării hidrocarburilor, vol. II, Ed. tehnică, București, 1975.

* * *

ELENA HOPÎRTEAN
MARIANA MIKLOS

Electrozi-membrane ion-selectivi pentru analiza organică

Electrodul-membrană lichid acetilcolină-selectiv

D.C. 621.3.032.2

The study deals with the liquid membrane electrode selective to acetylcoline, obtained from acetylcoline dipicrylaminate in nitrobenzene. The sensitivity of the electrode is practically nernstian within a large range of concentration (10^{-1}—approx. 10^{-5}M), in the presence of Na^+, NH_4^+, Ca^{2+} ions at 10^{-1} M concentration, and this proves high selectivity of the electrode in the presence of these ions. The sensitivity, the selectivity and the detection limit of the electrode in the presence of organics such as choline, amidopyrine, antipyrine, vitamin B_1, and procaine were determined and the stability in time through the method of serial correlation.

În literatura de specialitate sînt descrişi electrozii-membrane lichizi pentru colină şi esterii acesteia, obţinuţi pe bază de tetrafenilborat substituit [1—6]. S-au realizat astfel electrozi cu membrana lichidă avînd un solvent nitroaromatic [1—2], sau cu suport PVC şi plastifiant [3—6]. Ishibashi şi colab. [7] au obţinut electrodul-membrană lichid pentru colină folosind ca şi component electrodic activ dipicrilaminatul de metacolină în nitrobenzen.

În lucrarea de faţă se studiază electrodul-membrană lichid selectiv la acetilcolină, elaborat pe bază de dipicrilaminat de acetilcolină în nitrobenzen.

Partea experimentală

Compusul electrodic activ. S-a preparat dipicrilaminatul de acetilcolină prin precipitarea clorurii de acetilcolină cu dipicrilaminat de sodiu. Precipitatul roşu-cărămiziu obţinut a fost filtrat, spălat cu apă distilată şi uscat în etuvă la 110°C timp de 30 min. S-a preparat soluţia de dipicrilaminat de acetilcolină 0,1% în nitrobenzen, care a fost utilizată la obţinerea electrodului.

Electrodul-membrană lichid, s-a obţinut în modul descris într-o lucrare anterioară [8], utilizînd drept suport al membranei lichide frita de sticlă hidrofobizată, iar ca electrod intern de referinţă, electrodul saturat de calomel (ESC).

Măsurătorile de potenţial, s-au efectuat cu ajutorul *p*H-metrului MV 85 (precizie ± 1 mV), la temperatura camerei, în condiţii de echilibru la neagitare. S-a măsurat f.e.m. a următoarei celule electrochimice:

ESC	Soluţie organică	Membrană lichidă în suport frită de sticlă	Soluţie—test	ESC

Reactivi şi soluţii — standard. S-au utilizat următorii reactivi de puritate analitică: clorură de acetilcolină, clorură de colină, dipicrilamină, NaCl, KCl, NH_4Cl, $CaCl_2$.

S-au preparat prin diluţii succesive, soluţii—standard de clorură de acetilcolină, în intervalul de concentraţie 10^{-1}—10^{-6}M, cu forţă ionică constantă, J = = 0,2 M, utilizînd clorura de sodiu ca stabilizator de forţă ionică. Soluţiile au servit la determinarea limitei de detecţie a electrodului.

Pentru studiul selectivităţii electrodului în prezenţa ionilor anorganici Na^+, K^+, NH_4^+, Ca^{2+}, s-au preparat soluţii cu concentraţie constantă de ion interferent ($c = 10^{-1}$M) şi variabilă de acetilcolină (10^{-1}—10^{-6}M), de asemenea prin diluţii succesive. S-au preparat astfel patru serii de soluţii-standard.

Pentru aprecierea selectivităţii electrodului în prezenţa unor substanţe organice, ca: piramidon, colină, antipirină, procaină, vitamina B_1, s-au preparat seriile respective de soluţii-standard de acetilcolină (10^{0}—10^{-6}M), cu conţinut constant de interferent (10^{-3}M), şi cu forţă ionică constantă, $J = 0{,}2$ M, realizată cu clorură de sodiu.

Prelucrarea statistică a datelor

Funcţia electrodică s-a prelucrat statistic prin calcularea ecuaţiei pe domeniul liniar, a ecuaţiei pe domeniul neliniar şi a limitei de detecţie.

Parametrii E° şi b ai ecuaţiei funcţiei electrodice pentru domeniul liniar, de forma:

$$E = E^\circ + b\,pc, \tag{1}$$

s-au calculat prin metoda celor mai mici patrate.

Parametrii u, a şi v, ai ecuaţiei funcţiei electrodice pentru domeniul neliniar, de forma:

$$E = u - a \cdot e^{v \cdot pc}, \tag{2}$$

precum şi parametrii a_0 şi a_1 ai formei liniarizate a acesteia, respectiv:

$$\log |E - u| = a_0 + a_1 \cdot pc \tag{3}$$

s-au calculat în modul descris într-o lucrare anterioară [9].

Limita de detecţie a electrodului [10], $\overline{pc}_d$ respectiv $\overline{c}_d$ se calculează cu ajutorul ecuaţiei:

$$\log |\overline{E}_d - u| = a_0 + a_1 \overline{pc}_d \tag{3'}$$

în care:

$$\bar{E}_d = \bar{E}_f - z_k s_f - z_d s_E \qquad (4)$$

şi unde:

$\bar{E}_f$ este potenţialul mediu al fondului;

$\bar{E}_d$ — potenţialul mediu de detecţie;

s_f — abaterea-standard a potenţialului fondului;

s_E — valoarea medie a abaterii-standard a potenţialului electrodului pe domeniul neliniar;

z_k — abaterea normată corespunzătoare probabilităţii de detecţie falsă P_{10}: $(z_k) = 0{,}5—P_{10}$;

z_d — abaterea normată corespunzătoare probabilităţii de detecţie corectă P_{11}: $(z_d) = P_{11}—0{,}5$.

Stabilitatea în timp a funcţiei electrodice a fost caracterizată utilizînd metoda corelării seriale, în modul prezentat într-o lucrare anterioară [11], calculînd parametrul R_1 cu relaţia:

$$R_1 = \frac{\sum_{i=1}^{n} y_i y_{i+1} - \left(\sum_{i=1}^{n} y_i\right)^2 \Big/ n}{\sum_{i=1}^{n} y_i^2 - \left(\sum_{i=1}^{n} y_i\right)^2 \Big/ n}, \qquad (5)$$

şi a cărui valoare se analizează conform următoarelor criterii:

a) dacă: $R_{1(0{,}975)} < R_{1(\text{exp})} < R_{1(0{,}025)}$, sistemul analitic este stabil;

b) dacă: $R_{1(0{,}975)} > R_{1(\text{exp})} > R_{1(0{,}995)}$, sau $R_{1(0{,}025)} < R_{1(\text{exp})} < R_{1(0{,}005)}$, stabilitatea sistemului analitic este îndoielnică;

c) dacă: $R_{1(0{,}995)} > R_{1(\text{exp})}$, sau $R_{1(0{,}005)} < R_{1(\text{exp})}$, sistemul analitic este instabil.

Valorile variabilei R_1 pentru nivelele de semnificaţie $\alpha = 0{,}05$ şi $\alpha = 0{,}01$ se găsesc în tabele [11].

Rezultate şi discuţii

S-au stabilit principalele caracteristici funcţionale ale electrodului, ca: intervalul de concentraţie al răspunsului liniar, panta funcţiei electrodice în domeniul liniar, limita de detecţie şi coeficientul de selectivitate al electrodului în prezenţa unor ioni anorganici şi organici.

În figura 1 şi tabelul 1 sînt cuprinse rezultatele obţinute în soluţii-standard de acetilcolină cu forţă ionică constantă $J = 0{,}2$ M, realizată cu NaCl. Valorile de potenţiale din tabelul 1 reprezintă media a trei determinări. Rezultatele calculelor statistice efectuate relevă răspunsul practic nernstian al electrodului (panta 57,4 mV/*pc*) într-un foarte larg interval de concentraţie (10^{-1}—7.10^{-6}M), precum şi limita de detecţie coborîtă a acestuia, $\bar{c}_d = 5{,}4.10^{-6}$M.

Calcule similare au fost efectuate şi în cazul prezenţei celorlalţi cationi organici studiaţi, principalele caracteristici funcţionale determinate fiind sumarizate în tabelul 2.

În privinţa coeficientului de selectivitate, acesta s-a exprimat ca raport al concentraţiei de acetilcolină corespunzătoare limitei inferioare a domeniului de răspuns liniar al electrodului, şi concentraţia de ion străin prezent în aceeaşi soluţie.

Rezultatele studiului efectuat privind comportarea electrodului în prezenţa substanţelor organice luate în lucru sînt prezentate în figura 2, tabelul 3 şi tabelul 4.

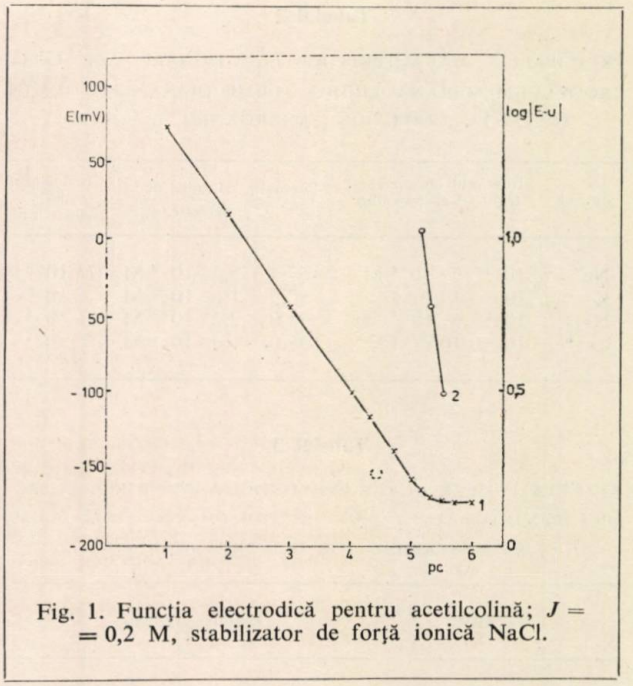


Fig. 1. Funcţia electrodică pentru acetilcolină; J = = 0,2 M, stabilizator de forţă ionică NaCl.

Tabelul 1

REZULTATELE PRELUCRĂRII STATISTICE A FUNCŢIEI ELECTRODICE PENTRU ACETILCOLINĂ; J=0,2 M, STABILIZATOR DE FORŢĂ IONICĂ NaCl

pc	*E*, mV	$\log \lvert E - u \rvert$	Rezultate statistice
1,00	73,8		$\bar{E}_f = -171{,}0$; $s_f = 1{,}7$ mV;
2,00	16,0		$s_E = 0{,}9$ mV;
			$z_k = 1{,}64$ ($P_{10} = 5\%$); $z_d = 1{,}64$
3,00	−43,0		($P_{11} = 95\%$)
4,00	−100,3		$\bar{E}_d = -166{,}7$ mV.
			$E = 130{,}3 - 57{,}4\ pc$, în domeniul de concentraţie:
4,30	−119,0		$10^{-1} - 10^{-5{,}15}$ M.
4,70	−139,7		$u = -173{,}8$
			$E = -173{,}8 + 6554 \cdot 10^5 \cdot e^{-3{,}48192 \cdot pc}$,
5,00	−156,3		
5,15	−163,0	1,033	respectiv:
			$\log E + 173{,}8 = 8{,}8165 -$
5,30	−167,7	0,785	$- 1{,}5122\ pc$,
5,52	−170,7	0,491	în domeniul de concentraţie:
5,70	−171,2		$10^{-5{,}15} - 10^{-5{,}52}$
6,00	−170,0		$\bar{c}_d = 5{,}40 \cdot 10^{-6}$ M.

Se remarcă selectivitatea suficient de bună a electrodului în prezenţa colinei, piramidonului, antipirinei şi vitaminei B_1 (tabelul 4); procaina s-a dovedit a fi un interferent foarte serios al electrodului.

Pentru studiul stabilităţii în timp a funcţiei electrodice s-a ales setul de soluţii-standard de acetilcolină cu ion interferent potasiu. Rezultatele măsurătorilor efectuate în decurs de 20 zile, precum şi ale calculelor efectuate, sînt trecute în tabelul 5. S-a ajuns la concluzia că electrodul-membrană lichid acetilcolină-selectiv este stabil în condiţiile respective de lucru. Coeficienţii de corelare serială, R_1, obţinuţi experimental, atît pentru diferitele nivele de concentraţie ale domeniului liniar cît şi pentru ordonata la origine $E°$ şi panta b, a funcţiilor electrodice îndeplinesc condiţia de stabilitate, deoarece este satisfăcută inegalitatea:

$$R_{1(0{,}975)} = -0{,}564 < R_{1(\text{exp})} < R_{1(0{,}025)} = 0{,}360$$

Tabelul 2

PRINCIPALELE CARACTERISTICI FUNCȚIONALE ALE ELECTRODULUI-MEMBRANĂ LICHID ACETILCOLINĂ-SELECTIV, ÎN PREZENȚA UNOR IONI ANORGANICI ($c = 10^{-1}$M)

Ionul anorganic	Intervalul de concentrație al răspunsului liniar	Panta, mV	Limita de detecție, $\bar{c}_d$	Coeficientul de selectivitate
Na^+	$10^{-1} - 7 \cdot 10^{-6}$ M	57,4	$5,4 \cdot 10^{-6}$ M	$7 \cdot 10^{-5}$
K^+	$10^{-1} - 10^{-4}$ M	57,5	$1,6 \cdot 10^{-5}$ M	10^{-3}
NH_4	$10^{-1} - 5 \cdot 10^{-5}$ M	58,0	$2,2 \cdot 10^{-5}$ M	$5 \cdot 10^{-4}$
Ca^{2+}	$10^{-1} - 10^{-5}$ M	58,0	$1,8 \cdot 10^{-5}$ M	10^{-4}

Tabelul 3

REZULTATELE PRELUCRĂRII STATISTICE A FUNCȚIEI ELECTRODICE PENTRU ACETILCOLINĂ ÎN PREZENȚA COLINEI 10^{-3} M; $J = 0,2$ M, STABILIZATOR DE FORȚĂ IONICĂ NaCl

pc	E, mV	$\log \lvert E - u \rvert$	Rezultate statistice
0,00	132,0		$\bar{E}_f = -100,5$ mV; $s_f = 1,6$ mV; $s_E = 0,8$ mV;
1,00	75,7		$z_k = 1,64$ ($P_{10} = 5\%$); $z_d = 1,64$ ($P_{11} = 95\%$)
2,00	17,0		$\bar{E}_d = -97,0$ mV.
3,00	−39,0		$E = 131,3 - 56,6pc$ în domeniul
3,70	−77,0	1,494	de concentrație: $10^0 - 10^{-3,7}$ M
4,00	−87,5	1,315	$u = -108,1$
4,30	−93,3	1,173	$E = -108,1 + 2435 \cdot e^{-1,18517\,pc}$
4,70	−98,7	0,977	respectiv:
5,00	−100,8		$\log \lvert E + 108,1 \rvert = 3,38649 - 0,51472\,pc$ în domeniul de concentrație:
6,00	−100,5		$10^{-3,7} - 10^{-4,7}$ M
			$\bar{c}_d = 2,88 \cdot 10^{-5}$ M

Tabelul 4

PRINCIPALELE CARACTERISTICI FUNCȚIONALE ALE ELECTRODULUI-MEMBRANĂ LICHID ACETILCOLINĂ-SELECTIV ÎN PREZENȚA UNOR IONI ORGANICI ($c = 10^{-3}$ M); $J = 0,2$ M, STABILIZATOR DE FORȚĂ IONICĂ NaCl

Ionul organic	Intervalul de concentrație al răspunsului liniar	Panta mV	Limita de detecție, $\bar{c}_d$	Coeficientul de selectivitate
Colină	$10^0 - 2 \cdot 10^{-4}$M	56,6	$3,60 \cdot 10^{-6}$M	$2 \cdot 10^{-1}$
Piramidon	$10^0 - 2 \cdot 10^{-4}$M	57,0	$8,35 \cdot 10^{-6}$M	$2 \cdot 10^{-1}$
Antipirină	$10^0 - 2 \cdot 10^{-5}$M	58,0	$2,82 \cdot 10^{-6}$M	$2 \cdot 10^{-2}$
Vitamină B_1	$10^0 - 2 \cdot 10^{-4}$M	57,3	$2,61 \cdot 10^{-5}$M	$2 \cdot 10^{-1}$
Procaină	$10^0 - 10^{-1}$M	56,5	$6,0 \cdot 10^{-4}$M	10^2

Concluzii

Electrodul-membrană lichid selectiv la acetilcolină elaborat pe bază de dipicrilaminat de acetilcolină în nitrobenzen, a manifestat un răspuns practic nernstian pentru acetilcolină într-un larg interval de concentrație și o foarte bună selectivitate în prezența ionilor anorganici Na^+, K^+, NH_4^+, Ca^{2+}.

Tabelul 5

STABILITATEA FUNCȚIEI ELECTRODICE PENTRU ACETILCOLINĂ ÎN DECURS DE 20 ZILE; SOLUȚII-STANDARD CU KCl 10^{-1} M

pc	E, mV										R_1 (exp.)	Decizia
2,0	16	19	20	18	19	19	18	20	20	20	−0,208	Stabilitate
3,0	−43	−39	−38	−40	−41	−41	−42	−40	−39	−38	−0,080	Stabilitate
4,0	−97	−95	−93	−95	−97	−95	−96	−95	−96	−95	−0,077	Stabilitate
5,0	−113	−111	−111	−111	−109	−107	−110	−110	−111	−111	0,446	Stabilitate dubioasă
6,0	−114	−113	−113	−112	−112	−107	−112	−112	−112	−111	−0,0005	Stabilitate
E^0	−128,16	−132,66	−132,50	−130,50	−134,33	−132,00	−131,00	−134,16	−135,60	−134,80	−0,111	Stabilitate
b	−56,5	−57,0	−56,5	−56,5	−58,0	−57,0	−57,0	−57,5	−58,0	−57,5	0,091	Stabilitate

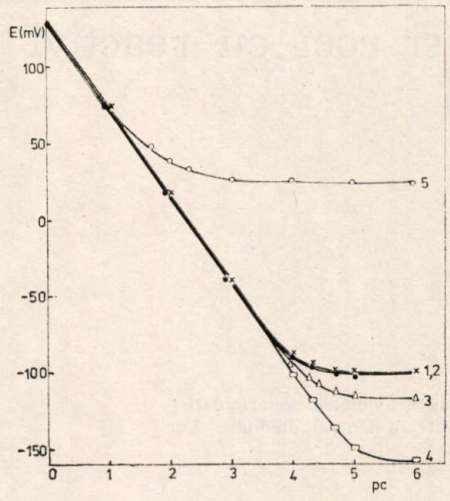


Fig. 2. Funcţii electrodice pentru acetilcolină în prezenţa unor interferenţi organici de concentraţie 10^{-3}M; $J = 0{,}2$ M, stabilizator de forţă ionică NaCl
1 — colină; *2* — vitamina B_1; *3* — piramidon; *4* — antipirină; *5* — procaină.

Selectivitatea electrodului este suficient de bună şi faţă de o serie de cationi proveniţi de la substanţe organice. Faptul că prezenţa colinei de exemplu, nu afectează răspunsul electrodului chiar şi cînd concentraţia acesteia este de aproximativ 5 ori mai mare decît a acetilcolinei, conferă electrodului o importantă posibilitate de utilizare practică în sisteme în care sînt prezente cele două substanţe.

Bibliografie

1. BAUM, G., Brevet R.F.G. 2 129 395, 22 dec. 1971 — iun. 1970; Chem. Abstr., **77**, 1972, p. 2359.
2. BAUM, G., Brevet S.U.A. 3 632 483, 4 ian 1972 — 15 iun. 1970; Chem. Abstr., **76**, 1972, p. 12 914.
3. BAUM, G., J. Phys. Chem., **76**, 1972, p. 1872.
4. BAUM, G. WARD, F. B. şi YAVERBAUM, S., Clin. Chem. Acta, **36**, 1972, p. 405.
5. BAUM, G. LYNN, M. şi WARD, F. B., Analyt. Chim. Acta, **65**, 1973, p. 385.
6. BAUM, G. WARD, F. B., Pestic. Chem. Proc. Congr. Pestic. Chem., 2nd, 1971, 4.215; Chem. Abstr., **80**, 1974, p. 23409.
7. KINA, K. MACKAWA, N. şi ISHIBASHI, N., Bull. Chem. Soc. Jap., **46**, 1973, p. 2772.
8. HOPÎRTEAN, E., VERESS, E. şi MUREŞAN, V., Rev. Roumaine Chim. **22**, 1977, p. 1243.
9. LITEANU, C. POPESCU, I. C. şi HOPÎRTEAN, E., Analyt. Chem., **48**, 1976, p. 2010.
10. LITEANU, C., HOPÎRTEAN, E. şi POPESCU, I. C., Analyt. Chem., **48**, 1976, p. 2013.
11. LITEANU, C. şi HOPÎRTEAN, E., Z. analyt. Chem., **228**, 1977, p 59.

* * *

recenzie

* * * Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie. Ergänzungswerk Band 49 Eisen-Organische Verbindungen. Teil A Ferrocen 2; Ergänzungswerk Band 50: Eisen-Organische Verbindungen. Teil A: Ferrocen 3. **Tratatul Gmelin de chimie anorganică. Seria de suplimente, vol. 49: Combinaţiile fier-organice. Partea A: Ferocen 2; Seria de suplimente, vol. 50: Combinaţiile fier-organice, Partea A: Ferocen 3.** Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York. Vol. **49**, 303 pag. şi 1 fig., 1977; Vol. **50**, 180 pag., 1978.

Aceste două volume, alcătuite de Johannes Füssel, colaborator al Institutului Gmelin din Frankfurt am Main, continuă prezentarea chimiei ferocenului, începută în volumul 14 al seriei de suplimente la tratatul Gmelin. Se estimează că pînă în prezent au fost publicate peste 3000 lucrări despre ferocen şi derivaţii săi, iar sinteza acestor date necesită mai multe volume în cadrul tratatului Gmelin. Ferocenul $Fe(C_5H_5)_2$ este un compus aromatic cu proprietăţi chimice în mare măsură asemănătoare cu ale benzenului, dar manifestă şi particularităţi determinate de prezenţa atomului de fier în moleculă. Nucleul ferocenic este foarte stabil chimic şi termic, ceea ce a permis sinteza unui număr mare de derivaţi, prin numeroase reacţii şi transformări succesive. S-a dezvoltat astfel o chimie vastă a nucleului ferocenic întrucîtva paralelă cu chimia nucleului aromatic al benzenului. Cercetările vaste întreprinse în chimia ferocenului au fost stimulate pe de o parte de interesul pur ştiinţific determinat de natura particulară a legăturilor din nucleul ferocenic, iar pe de altă parte de perspectiva unor aplicaţii interesante. Astfel s-a sugerat că unii derivaţi ai ferocenului, citaţi în aceste două volume, ar putea fi utilizaţi drept catalizatori în reacţii de polimerizare şi copolimerizare, de oxidare a aldehidelor la acizi, agenţi antidetonanţi pentru combustibili (înlocuind tetraetilplumbul, mult mai toxic), stabilizatori pentru anumiţi polimeri, promotori de reticulare a răşinilor poliesterice, componenţi ai unor materiale fotosensibile, fotosensibilizatori, preparate antianemice, aditivi în combustibili de rachete. Este greu de estimat care dintre aceste utilizări potenţiale, menţionate mai ales în literatura de patente, au fost introduse într-adevăr în practică, dar domeniile posibile de aplicare a derivaţilor ferocenici sînt destul de importante pentru a menţine interesul neîntrerupt pentru chimia acestei clase de compuşi şi pentru a stimula noi cercetări.

În volumul **49** („Ferocen 2") sînt descrişi derivaţii monosubstituiţi ai ferocenului care conţin substituenţi cu oxigen: alcooli şi fenoli, esteri carboxilici de tipul $C_5H_5FeC_5H_4OOCR$, esteri, aldehide şi cetone de tipul $C_5H_5FeC_5H_4COR$. Volumul **50** („Ferocen 3") continuă prezentarea cetonelor ferocenice şi descrie acizii carboxilici de tipul $C_5H_5FeC_5H_4COOH$, esterii lor $C_5H_5FeC_5H_4COOR$ şi clorurile acestor acizi. Acest volum se încheie cu derivaţii ferocenici ai heterociclurilor cu oxigen (furan, lactone etc.). Pentru fiecare clasă de compuşi sînt prezentate metodele de preparare, proprietăţile fizice, comportarea electrochimică (deosebit de importantă în chimia ferocenului, datorită oxidării nucleului aromatic la cationul de fericiniu) şi reacţiile chimice. Literatura este acoperită exhaustiv pînă în anul 1976 şi sînt citate chiar şi lucrări publicate în 1977. Editorii promit un index de compuşi care urmează să apară în încheierea seriei de volume dedicată derivaţilor ferocenului.

După apariţia tuturor volumelor, chimiştii vor avea la dispoziţie o sursă de documentare unică despre chimia ferocenului, fiind scutiţi de a mai consulta literatura de referate dinainte de 1976, consultarea literaturii primare originale fiind necesară numai pentru detalii metodologice.

I. HAIDUC

MARIA POPESCU
DUMITRU N. TODOR

Determinarea mercurului din minereuri și roci cu reactivi diazoamino

D.C. 546.49: 543.41

The paper presents the method of spectrophometric and gravimetric determination of Hg (II) from cinabru ore with diazoamino reactants in neutral medium. The technique of determination is simple and selective.

În literatura de specialitate sînt redate o serie de metode pentru determinarea mercurului din minereuri și roci, atît pe cale chimică, cît și instrumentală.

Dintre acestea, metodele gravimetrice au fost mai des utilizate, în special, cea bazată pe determinarea mercurului sub formă de amalgam de aur. Pe această linie, F a i n b e r g [1] a precizat condițiile de lucru, cînd în minereuri alături de mercur se află și alte metale, mai ales stibiu și arsen. O altă metodă gravimetrică descrisă de S a i c o v și A i b i n i a n [2] constă în distilarea mercurului din minereu în tuburi Penfild.

Din seria metodelor titrimetrice ce sînt redate în literatura de specialitate [3] este demnă de amintit, metoda de titrare indirectă cu rodanură în prezența alaunului feric. În funcție de concentrația mercurului în minereu, sînt date două metode de trecere a mercurului în soluție. Cînd minereul conține mercur de ordinul zecilor de procente, dezagregarea se face la fierbere cu H_2SO_4 și $KMnO_4$ sau KNO_3, iar cînd minereul este sărac în cinabru, de ordinul 0,01—0,5%, probele sînt supuse distilării și apoi produsul distilat este trecut în soluție.

Pentru un conținut foarte mic de mercur, de ordinul 10^{-3}—10^{-5}%, F i n c h e l s t e i n și colab. [4] recomandă colorimetrarea complexului $CuHgI_3$, metodă ce dă rezultate bune și atunci cînd în minereu se află, alături de mercur, As, Sb, S și substanțe bituminoase [5].

M i c h a l și colab. [6, 7] au propus o metodă de extracție colorimetrică a mercurului cu mercupal în benzen. Metoda a fost verificată de autori pe baritină cu un conținut de mercur de 10^{-3}—10^{-2}%.

În multe lucrări este folosită pentru determinarea mercurului din minereuri ditizona [8—10], în care trecerea mercurului în soluție se face prin tratare cu acizi sau distilare, dar metoda este greoaie și cere o mare experiență analitică. S h c h e r b o v [11] a folosit ca reactiv analitic pentru mercur Rodamina S în cazul unor cantități mici, dar cu toate că rezultatele sînt mulțumitoare, timpul necesar pentru o astfel de analiză este mare și ea nu a avut o aplicabilitate largă. Pe de altă parte în lucrările [12—14] se tratează metode de determinare a mercurului (II) în minereuri polimetalice cu Butil-Radamină S. W a r d [15] propune metoda bazată pe sublimarea mercurului din probe, absorbția lui în apă de brom și apoi determinarea cu ajutorul reacției catalitice a $K_4 Fe(CN)_6$ în nitrobenzen.

De asemenea și metodele polarografice au stat în atenția cercetătorilor [16—18] în cazul minereurilor cu un conținut de 0,005—5%, determinările făcîndu-se pe complexul $[HgI_4]^{2-}$, după ce minereul a fost supus distilării.

Metodele spectrale au fost folosite relativ puțin în determinarea mercurului din minereuri [19—21], pe cîtă vreme absorbția atomică a fost utilizată mult la conținuturi mici de mercur. Astfel, metoda absorbției atomice cu flacără este descrisă în lucrările [22—25], iar cea fără flacără în lucrările [26—31]. În acest caz trecerea probei în soluție se face cu $KMnO_4$ și H_2SO_4, urmată de o reducere a Hg^{2+} la Hg metalic cu diferiți reducători, dintre care cel mai des utilizat este $SnCl_2$. L o p e z - E s c o b a r și colab. [32] au considerat că cel mai eficient este borhidridul de sodiu.

Totuși, metoda absorbției atomice ridică o serie de probleme legate de interferența unor ioni metalici cu care mercurul se află strîns legat prin parageneză în minereuri [33].

În literatura de specialitate se recomandă determinarea mercurului din minereuri prin metoda activării cu neutroni care dă rezultate foarte bune [34, 35], dar această metodă este mai puțin accesibilă laboratoarelor analitice.

În această lucrare este descrisă o metodă extractiv-fotometrică cu reactivi diazoamino(triazenici), metodă care s-a dovedit sensibilă și selectivă la determinarea mercurului din minereu. Din această clasă de substanțe s-au utilizat patru reactivi: diazoaminobenzen (DAB), *p*-nitrodiazoaminobenzen (NDAB), Cadion A (CA) și Cadion 2B (C2B). Deoarece reactivul diazoaminobenzen (DAB) are o solubilitate ridicată în etanol, se pretează și la determinări gravimetrice.

Studiul spectrofotometric și termoanalitic al celor patru reactivi ca atare a fost prezentat în lucrările [36—38].

Partea experimentală

Pentru experimentare s-au ales două probe de minereuri cu cinabru, iar aducerea în soluție s-a făcut prin dezagregare la rece cu un amestec de HNO_3: HCl = 3:1. Cantitatea de amestec de acizi utilizată va fi în funcție de conținutul de HgS din minereu. După dispariția culorii HgS, se adaugă 1 ml în exces.

Reactivi și aparatură

— Soluții de reactivi în etanol de concentrație DAB 0,05%, NDAB 0,02%, CA și C2B 0,015%

— Soluție de acetat de Hg^{203} de activitate specifică λ_S = 95,7 mCi/g

— Soluție de tartrat de sodiu și potasiu 20%.

— Soluție-tampon de acetat de sodiu 2 M

— Soluție-etalon de $HgCl_2$ 100 μg/ml Hg(II) preparată zilnic dintr-o soluție-stoc de 1 600 μg/ml.

Măsurătorile de absorbție optică s-au făcut cu un spectrofotometru tip Spekord VU-VIS, utilizîndu-se cuve de 1 cm.

Derivatogramele eșantioanelor ca atare și după îndepărtarea mercurului s-au executat cu un derivatograf MOM.

Analizele spectrale ale eșantioanelor au fost executate cu un aparat PGS_2 cu rețea, urmărindu-se semicantitativ existența a 20 elemente: Cu, Pb, Zn, Sn, As, Zr, W, Nb, Be, Sb, Ge, Co, Mo, V, Mn, Ag, Ni, Bi, Cr și Cd. Dintre acestea unele lipsesc, iar altele se găsesc sub limita de detecție. Astfel, au fost găsite în M_1; Pb 3 p.p.m., Zn 200 p.p.m., Ge 3 p.p.m., Co 6 p.p.m., V 12 p.p.m., Mn 500 p.p.m., Ni 12 p.p.m., iar în M_2: Zn 100 p.p.m., Sn 7 p.p.m., Co 3 p.p.m., Mo 8 p.p.m., V 10 p.p.m. Urme de fier există în ambele eșantioane.

Modul de lucru

Determinarea spectrofotometrică

Determinările pot fi efectuate în pîlnii de separare sau cilindri cu dop cu sliff de 50 ml.

Matricea are o influență foarte mare asupra coeficientului molar de extincție, ceea ce se constată și din tabelul 1. Din acest motiv este necesar să se efectueze determinări ale coeficientului molar de extincție pentru fiecare matrice în parte. Determinarea coeficientului molar de extincție se face astfel: în 5 cilindri se introduc 5 ml H_2O distilată, 2 ml acetat de sodiu 2 M, 1 ml tartrat de sodiu și potasiu 20% și 2 ml din soluție de minereu dezagregat. În cilindrii 2, 3, 4 și 5 se adaugă suplimentar 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 ml soluție-etalon de $HgCl_2$ de concentrație 100 μg Hg(II)/ml. Acetatul de sodiu a fost introdus în probe pentru a crea un *p*H de lucru de 6,5, iar tartratul de sodiu și potasiu, pentru complexarea ionilor care ar hidroliza în mediul de reacție la *p*H de lucru, în special a ionilor de fier.

În toate probele se adaugă: DAB 1 ml, NDAB 2 ml, CA și C2B 2,5 ml. Probele se agită bine și apoi se extrage complexul format în 5 ml toluen, agitîndu-se în continuare 2 minute (timp suficient ca extracția să fie cantitativă, verificată de autori prin măsurători radiometrice asupra raportului de distribuție). După separarea fazelor, se spectrofotometrează probele 2, 3, 4, 5 față de proba 1 în cuve de 1 cm, la frecvența indicată în tabelul 1.

Pentru soluțiile de minereu de concentrație necunoscută se va proceda așa cum s-a arătat, citindu-se absorbția optică pentru 1, 1,5; 2 și 3 ml de probă, în funcție de concentrația în mercur a probei, folosind drept martor o probă fără mercur. Este de recomandat să se efectueze mai multe determinări pentru aceeași probă.

Tabelul 1

DATELE ANALITICE ȘI FRECVENȚELE UTILIZATE PENTRU SPECTROFOTOMETRAREA REACTIVILOR DIAZOAMINO

Denumirea reactivului	Formula reactivului *		$\nu \times 10^3$ (cm^{-1})	ε			M_1			M_2		
	R_1	R_2		apă distil.	matrice M_1	matrice M_2	Xi μg/ml	$\overline{Xi}$	τ_{n-1}	$\overline{Xi}$	Xi μg/ml	τ_{n-1}
Diazoamino-benzen	C_6H_5—	H—	24,32	26000	22700	24000	11,01 9,47 9,51	—	—	—	3,95 3,75 3,75	—
p-nitrodiazo-aminobenzen	O_2N—C_6H_4—	H—	23,28	34100	32400	33300	9,87 10,89 10,49	10,52	0,728	4,065	3,89 3,05 4,11	0,518
Cadion A	O_2N—C_6H_4—	—N=N—C_6H_5	24,80	40100	31400	40000	10,43 11,03 10,26	—	—	—	3,79 4,03 4,26	—
Cadion 2B	O_2N—$C_{10}H_6$	—N=N—C_6H_5	19,84	30100	23400	24700	11,98 11,13 10,25	—	—	—	4,45 4,65 5,10	—

*) R_1—N=N—NH—⟨O⟩—R_2

Tabelul 2

VALORILE PRODUSELOR DE SOLUBILITATE DETERMINATE PRIN METODE RADIOMETRICE A Hg^{203} PRECIPITAT CU DIAZOAMINOBENZEN

Solvent	CH_3-OH	$CH_3-OH:H_2O$ 1:1	$CH_3OH:H_2O$ 1:2	C_2H_5OH	$C_2H_5OH:H_2O$ 1:1	$C_2H_5OH:H_2O$ 1:2	$(CH_3)_2CO$	$(CH_3)_2CO:H_2O$ 1:1	$(CH_3)_2CO:H_2O$ 1:2
P_s	$1,27.10^{-12}$	$8,35.10^{-17}$	$2,98.10^{-18}$	$6,26.10^{-15}$	$7,90.10^{-18}$	$4,18.10^{-19}$	$6,81.10^{-11}$	$6,43.10^{-12}$	$2,02.10^{-15}$

Determinarea gravimetrică

În vederea acestei determinări s-au dezagregat 5 g de probă cu amestecul de acizi HNO_3: HCl = 3: 1, produsele dezagregate s-au filtrat printr-un creuzet filtrant de porozitate G_3, iar filtratul a fost prins într-un balon cotat de 250 ml. Din acesta s-au luat pentru analiză cote-parte de 50 ml. Rezultate mulțumitoare la determinări gravimetrice au fost obținute numai cu reactivul DAB.

Cei 50 ml de soluție dezagregată au fost tratați cu 10 ml tartrat de sodiu și potasiu soluție 20% și 5 ml acetat de sodiu, după care s-a neutralizat soluția cu o soluție de amoniac (2: 3 NH_4OH: H_2O), neutralizarea urmărindu-se cu un *p*H-metru.

Precipitarea mercurului se face prin adăugarea probei de analizat, picătură cu picătură peste o soluție alcoolică de DAB circa 20 ml, agitîndu-se continuu, urmînd apoi o ușoară încălzire. Precipitatul obținut se filtrează printr-un creuzet filtrant de porozitate G_1, se spală cu o soluție de alcool etilic — apă 1 la 1 pînă ce apele de spălare nu mai sînt colorate în galben, apoi cu 20 ml alcool absolut. Precipitatul în final se usucă în curent de aer, se cîntărește un compus de forma $Hg(DAB)_2$ (factorul de transformare gravimetrică *fg* = 0,3382).

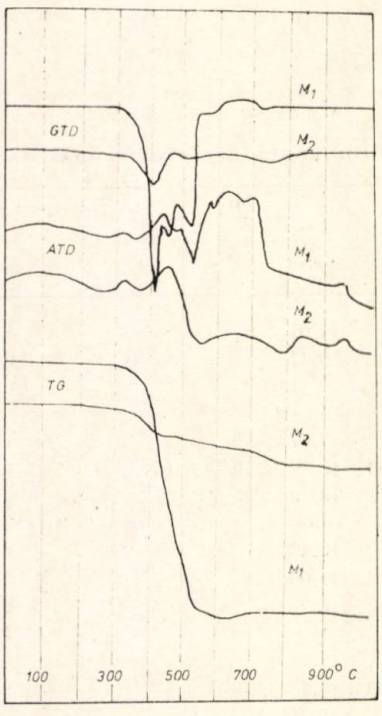


Fig. 1. Derivatogramele termice obținute în atmosferă statică de aer pentru două minereuri cu sulfură de mercur.

În tabelul 2 sînt date valorile produselor de solubilitate determinate cu Hg^{203}. Din acest tabel reiese că complexul are o solubilitate redusă în solvenți și amestecul de solvenți.

Pentru a se stabili procentual cantitatea de Hg(II) ce precipită cu reactivul DAB în cazul celor două minereuri, s-au adăugat cîte 5 ml soluție de Hg^{203} de activitate specifică 95,7 mCi/g în 20 ml soluție din minereu, determinîndu-se numărul de impulsuri înainte și după precipitare. Astfel, s-a determinat că din cantitatea totală de Hg(II) existentă în probă aceasta precipită în proporție de 99,70%.

Pentru a compara rezultatele obținute prin metoda propusă s-au efectuat determinări și prin absorbție atomică cu flacără cu un aparat Perkin-Elmer. Din datele înscrise în tabelul 3 se constată că valorile obținute prin absorbție atomică sînt mai mari. Această eroare pozitivă este cauzată probabil de interferențele care apar, în special ale fierului [33].

Tabelul 3

VALORILE ANALITICE PROCENTUALE COMPARATIVE OBȚINUTE PRIN ABSORBȚIE ATOMICĂ ȘI GRAVIMETRICĂ

Proba	Metoda de analiză		
	A.A.	Spectrofotometrică	Gravimetrică
M_1	21,10%	21,04%	21,24%
M_2	10,42%	8,13%	8,21%

De asemenea, au fost efectuate analize termice pe cele două minereuri înainte de extragerea Hg(II) și după extragere, pentru a se determina dacă toată cantitatea de sulfură de mercur (cinabru) a trecut în soluție. Această determinare este foarte specifică, deoarece cinabrul sublimează într-un domeniu bine definit de temperatură [39]. Determinările termoanalitice au fost executate în atmosferă statică de aer (fig. 1, 2).

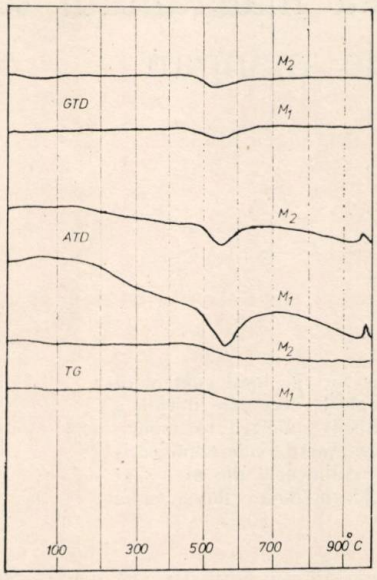


Fig. 2. Derivatogramele termice obținute în atmosferă statică de aer pentru cele două probe de minereuri după extragerea mercurului.

Concluzii

Coeficienții molari de extincție ai complecșilor cu Hg(II) în matricele celor două minereuri sînt mai mici față de cei ce se obțin în apă distilată datorită, probabil, conținutului diferit de ioni de Cl^-, S^{-2} și Mn(II).

Din compararea celor trei tehnici de lucru de determinare a Hg(II) din minereuri de cinabru (tabelul 3) se constată că prin metoda absorbției atomice pentru M_2 se introduc erori pozitive datorate probabil fierului, care se găsește în cantitate mai mare în M_2 față de M_1.

Metoda propusă prezintă avantajul unei mai mari selectivități a reactivilor diazoamino față de ionul Hg(II) și al unui timp mai scurt de efectuare a determinărilor, față de metodele cunoscute în literatură.

Bibliografie

1. FAINBERG, S., Zavod. lab. **]1**, 1932,p. 3.
2. SAICOV, A. A., AIBINIAN, H. X., Zavod. lab. **10**, 1941, p. 147.
3. KNIPOVICI, N. I., MORACIEVSCOGO, J. V., Analiza materiilor prime minerale. Goshimizdat, Moscova, 1956, p. 534.
4. FINCHELSTEIN, D. H., PETROPAVLOVSCAIA, U. B., Zavod. lab. **20**, 1954, p. 155.
5. FERIANCICI, F. A., POLICARPOVA, M. A., Zavod. lab. **7—8**, 1954, p. 740.
6. MICHAL, I., PAVLICOVA, E., ZYCA, I., Zh. Anal. Khim. 159, 1958, p. 21.
7. MICHAL, I., IANCOVSCHI, I., PAVLICOVA, E., Zh. Anal. Khim. 153—156, p. 83.
8. DILL, M. S., U. S. Atom Energy Commiss, Y-1572, 1967, C.A. 68, 9, 1968, 26635 g.
9. DREYER, H., LESSMANN, O. Z., Erzbergbau and Metallhüttenwesen **8**, 1955, p. 236, C.A., **49**, 10796C, 1955.
10. POPEA, F., JEMĂNEANU, M., Studii și cercetări chimice. Acad. R.S.R., **8**, 1960, p. 607.
11. SOCHERBOV, D. P., Fluorimetria în analiza chimică a mineralelor naturale. Ed. Nauka 172, 1965, p. 230.
12. BLIUM, I. A., CIUVILEVA, A. J., Zh. Anal. Khim. **25**, 1970, p. 18.
13. BLIUM, I. A., BRUȘTEIN, N. A., OPARINA, I. I., Zh. Anal. Khim. **26**, 1971, p. 48.
14. BLIUM, I. A., SUMOVA, T. U., PRONCHINA, T. T., Zh. Anal. Khim. **25**, 1970, p. 511.
15. WARD, E. N., Brevet S.U.A. Nr. 3434800, 1969, C.A. **70**, 1969, 111434j.
16. GAPON, E. N., GAPON, T. B., Zh. Anal. Khim, 3, 1948, p. 203 și **4**, 1949, p. 131.
17. COZZI, D., VIVARELLI, S. Rend. Soc. mineral. ital. 10, 1954, p. 351, C.A., **49**, 1955, 1471c.
18. SOCHEVANOV, V. G., Acta geol. et geogr. Univ. Comenianal. geol. **15**, 1968, p. 127, C.A., 70, 1969, 71556s.
19. JANDA, J., SCHROLL, E., Mikrochim. acta. 1959, p. 389.
20. LITOMSKY, I., Chem. analit., **7**, 1962, p. 409.
21. HAGEMANN, F., KOSTYRI, H., Metall. **9**, 1955, p. 849.
22. JGOȘHIN, A. M., BOGUSEVICH, I. N., Razvedka i Ohrana nedr, **9**, 1968, p. 55, C.A., **70**, 1969, 53863b.
23. BOSCHKE, E. L., Chem. Lab. und Ber. **22**, 1971, p. 445.
24. CHRISTIAN, C. M., ROBINSON, I. M., Analyt. chim. Acta **56**, 1971, p. 466.
25. OMANG SVERRE, H., PAUS PER, E., Analyt. chim. Acta. **56**, 1971, p. 393.
26. POLUEKTOV, N. S., VITCUN, R. A., Zh. Anal, Khim. **18**, 1963, p. 37.
27. HANKE, H., Zh. Anal. Khim. **256**, 1971, p. 361.
28. JSKANDAR, I. K., SYERS, L. K., JACOBS, L. W., Analyst, **97**, 1972, p. 388.
29. MUSCAT, V. I., VICKERS, T., Analyt. chim. Acta. **57**, 1971, p. 23.
30. OLIVIER, M., Zh. Anal. Khim. **257**, 1971, p. 187.
31. THOMPSON, K. C., REYNOLDS, G. D., Analyst. **96**, 1971, p. 771.
32. LOPEZ-ESCOBAR, L., HUME, D. N., Analyt. Letters, **6**, (4), 1973, p. 343—53, C.A., **79**, 1973, 13288f.
33. TINDALL, Atom Abs. Newsletter **6**, 1967, p. 104.
34. ISHIDA, K., KAWAMURA, S., JZAWA, M., Anal. chim. Acta **50**, 1970, p. 351.
35. MAROWSKY, G., Zh. Anal. Khim. **253**, 1971, p. 267.
36. POPA, GR., DĂNEȚ, A. F., POPESCU, M., Talanta, **25**, 1978. p. 546.
37. POPA, GR., POPESCU, M., Congresul de chimie 1978, București.
38. POPESCU, M., TODOR, N. D., Rev. Chim. **29**, nr. 10, 1978, p.
39. TODOR, N. D., Analiza termică a mineralelor. Ed. tehnică, București, 1972.

NICOLAE CALU
LUCIA BOSNEA
IOAN BERDAN

Determinarea manganului total din oxizii de mangan

D.C. 546.711 : 543.24

The authors suggest a rapid determination method for the total content of manganese from the natural manganese oxides. The sample is decomposed with a HCl-HNO_3 mixture, the manganese ions being cantitatively oxidized to manganese dioxide with the help of potasium bromate. The manganese dioxide obtained is treated with a measured volum of titrated solution of oxalic acid the excess of which is titrated with a potasium permanganate solution. The method is fiable, rapid and reproducible.

Minereurile de mangan sînt larg răspîndite în natură dar de importanţă practică nu sînt decît oxizii de mangan, în diferite stări de oxidare şi carbonaţii care formează amestecuri izomorfe cu carbonaţii de calciu, fier şi magneziu.

În literatură apare o mare varietate de metode privind determinarea manganului din minereuri. Astfel, Mayer şi colaboratorii [1], J. Babčan [2] descriu metode indirecte de analiză în care oxizii de mangan se determină prin calcul pe baza cunoaşterii cantităţii totale de mangan şi de oxigen activ. Metoda polarografică, sub diferite variante, [3] a fost utilizată pentru determinarea directă a oxizilor de mangan în diferite stări de oxidare. De asemenea, s-au făcut unele încercări privind separarea oxizilor de mangan [4]. Metoda aplicată în acest scop constă în extracţia Mn(II) cu clorură de amoniu şi hidroxid de amoniu. Reziduul rezultat se tratează apoi cu un amestec de H_2SO_4-HF cînd se extrage Mn(III). În ultimul reziduu se determină Mn(IV).

În ceea ce priveşte carbonaţii de mangan, aceştia se dizolvă parţial pînă la 65%, prin tratare cu sulfat de amoniu în soluţie neutră şi total — în soluţie acidă.

Deoarece în minereurile de mangan se întîlnesc obişnuit aproape toate mineralele, aplicarea unei analize mineralogice sistematice nu este posibilă. Mai mult, aplicarea metodelor descrise în literatură pentru extracţia oxizilor de mangan din minereuri cu ajutorul dizolvanţilor selectivi nu dă rezultate reproductibile. Din aceste motive, determinarea manganului total capătă o importanţă deosebită mai ales în faza de prospectare geochimică cînd sînt necesare analize de serie, rapide.

Rezultate şi discuţii

Principial, determinarea manganului total se poate realiza pe două căi:

1. Indirect, prin însumarea manganului rezultat din determinările corespunzătoare oxizilor, în diferite stări de oxidare şi a carbonaţilor;

2. Direct, prin trecerea manganului din diferite stări de oxidare într-o formă relativ stabilă, uşor dozabilă.

Prima metodă nu se utilizează practic din motivele menţionate, în timp ce a doua se aplică în diferite variante. Astfel, pentru minereurile cu un conţinut de mangan mai mare decît 5%, determinarea manganului total se face volumetric, prin metoda Volhard; pentru minereuri mai sărace (sub 5% Mn) se aplică metoda oxidării cu persulfat urmată de titrarea cu soluţie de arsenit-azotit. În sfîrşit, pentru conţinuturi sub 1% Mn, se foloseşte metoda colorimetrică.

În cadrul acestor analize, însă, de mare importanţă este alegerea metodei de dezagregare a minereurilor. În funcţie de natura lor, se utilizează amestecuri de acizi (HCl-HNO_3, H_2SO_4-HF) sau topire alcalină (cazul silicaţilor).

Deoarece multe alte elemente interferă, tehnicile de lucru menţionate implică un număr mare de operaţii (solubilizări, filtrări, precipitări, extracţii) ceea ce face determinarea destul de laborioasă. Se menţionează că determinarea manganului, conform STAS-1314—50, se bazează pe metoda permanganometrică, după o prealabilă trecere a manganului sub formă de Mn (II).

În principiu, autorii şi-au propus verificarea unei noi variante de determinare a manganului total care constă din două faze principale: oxidarea totală a manganului din probă la MnO_2 cu bromat de potasiu, în mediu acid; determinarea manganului sub formă de MnO_2, prin metoda permanganometrică.

Dintre numeroasele sisteme de reacţii de oxidare a manganului, din diferiţi compuşi, la Mn(IV)-existente în literatură [5] şi aplicate de autori, oxidarea cu bromat de potasiu în mediu acid a dat cele mai bune rezultate. Mai mult, prin intermediul unui număr mic de operaţii, se elimină total interferenţa elementelor străine.

O determinare de mangan total se efectuează după următorul mod de lucru:

Se cîntăreşte o probă de 0,1—0,2 g care se aduce cantitativ cu ajutorul unui amestec format din 15 ml HCl conc. şi 15 ml HNO_3 conc. într-un pahar Berzelius de 150 ml. Se supune dezagregării pe baie de nisip. Se evaporă pînă la un volum mic de soluţie

după care se reia cu 10—15 ml HCl concentrat și se continuă evaporarea pînă la un volum de soluție cît mai redus (nu pînă la sec.) Reziduul se reia cu 30—40 ml apă distilată; se filtrează prin hîrtie de filtru bandă albă. Filtratul se aduce cantitativ la un flacon cotat de 500 ml astfel încît pentru etapele următoare ale analizei se vor lua cote-părți din volumul total de soluție. * Volumul de soluție luat în analiză se acidulează cu acid sulfuric pînă cînd concentrația în acid devine 1N. Apoi se adaugă un exces de 1—2 g bromat de potasiu și se încălzește la fierbere timp de 5—10 min. Precipită, cantitativ, bioxidul de mangan conform următoarei reacții:

$$Mn^{2+} + BrO_3^- + 2H^+ = MnO_2 + 1/2\,Br_2 + H_2O$$

Precipitatul de bioxid de mangan este filtrat pe hîrtie de filtru bandă albastră sau prin creuzet filtrant G-4. Se spală separat paharul în care s-a făcut precipitarea, de 6—7 ori cu apă distilată fierbinte și apoi filtrul — tot de atîtea ori, pînă la îndepărtarea totală a excesului de bromat de potasiu. Hîrtia de filtru cu precipitatul de MnO_2 (sau creuzetul G-4) se aduce cantitativ într-un pahar Berzelius de 300 ml. Se adaugă 15—20 ml H_2SO_4 20% și apoi 15—20 ml soluție de acid oxalic 0,2N (exact măsurat) și se încălzește la 70—80°C, cu agitare, pînă la dizolvarea completă a bioxidului de mangan. Se diluează cu apă distilată pînă la un volum de 100—120 ml. Se încălzește din nou la 70—80°C și se titrează excesul de acid oxalic cu o soluție titrată de permanganat de potasiu pînă la apariția culorii roz-persistentă timp de 1 min, la 70—80°C.

Calculele se efectuează după următoarele formule:

$$Mn\,\% = \left(\frac{n_1 N_1}{1000} - \frac{n_2 N_2}{1000}\right) \cdot \frac{V}{v} \cdot \frac{27{,}47}{a} \cdot 100$$

sau

$$MnO_2\,\% = \left(\frac{n_1 N_1}{1000} - \frac{n_2 N_2}{1000}\right) \cdot \frac{V}{v} \cdot \frac{43{,}469}{a} \cdot 100$$

unde: n_1 reprezintă ml soluție acid oxalic;

N_1 — normalitatea soluției de acid oxalic;

n_2 — ml soluție de permanganat de potasiu;

N_2 — normalitatea soluției de permanganat de potasiu;

V — volumul total de soluție care conține a g minereu;

v — cota-parte de soluție luată în analiză.

* În cazul unor probe bogate în silicați, cînd reziduul inițial prezintă un aspect cenușiu, dezagregarea se continuă prin calcinarea lui în creuzet de platină, întîi la flacăra unui bec de gaz — pentru arderea filtrului și apoi prin tratare cu 10 ml HCl conc. + 1 ml H_2SO_4, 1:1. Se evaporă pe baie de nisip, la sec, se adaugă 3—5 g amestec echimolecular de $Na_2CO_3 + K_2CO_3$ și se calcinează în cuptor electric la 800°C timp de 20 min. La răcire, topitura se dizolvă în HCl 1:1. Se aduce cantitativ într-un pahar Berzelius, se reduce, prin evaporare, volumul soluției pînă la 1/4 din cel inițial după care se adaugă la filtratul inițial. Pentru determinări orientative se poate, însă, renunța la prelucrarea reziduului.

Încercările de a realiza oxidarea directă a manganului la MnO_2 cu bromat de potasiu, clorat de potasiu sau anhidridă cromică, în suspensie apoasă, nu au dat rezultate reproductibile.

Menționăm că metoda a fost verificată pe un etalon cunoscut de $MnCl_2.4H_2O$, supus acelorași faze de prelucrare. Rezultatele obținute sînt trecute în tabelul 1.

Tabelul 1

DATELE PRIVIND DETERMINAREA Mn DIN $MnCl_2 \cdot 4H_2O$

Nr. deter.	a g probă	n_1 ml sol. $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$	n_2 ml sol. $KMnO_4$ 0,20816 N	Mn găsit, %	Mn teoretic. %	Eroare
1	0,2652	20	7,0	27,4	27,76	−0,36
2	0,2440	20	7,85	27,3	27,76	−0,46
3	0,2522	20	7,20	27,9	27,76	+0,14

Determinările privind conținutul de mangan total din unele probe de oxizi sînt redate în tabelul 2.

Tabelul 2

DATE PRIVIND DETERMINĂRILE DE Mn TOTAL DIN OXIZI DE MANGAN

Nr. lot.	Nr. deter.	a g probă	n_1 ml sol. $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ 0,20816 N	n_2 ml sol. $KMnO_4$ 0,1 N	Mn %	Mn (val. medie), %
A	1	0,1692	15,1	4,05	44,45	44,90
	2	0,1462	15,0	7,25	45,03	
	3	0,1489	15,0	6,70	45,24	
B	1	0,1716	15,0	15,85	24,61	24,75
	2	0,0869	15,0	23,40	24,73	
	3	0,1275	15,0	19,65	24,92	
C	1	0,1096	15,0	13,9	43,42	43,81
	2	0,0890	15,0	16,9	44,21	
D	1	0,2576	15,0	11,9	20,56	20,38
	2	0,2483	15,0	12,95	20,21	
E	1	0,1394	15,0	9,6	42,61	42,84
	2	0,1028	15,0	15,1	43,08	

În concluzie, pentru determinări rapide privind conținutul total de mangan din oxizi de mangan, metoda propusă este suficient de exactă, rapidă, dînd rezultate reproductibile.

Bibliografie

1. DOLIVO-DOBROVOLSKI, KLIMENKO, V. V. Analiza rațională a minereurilor, Moscova, Metalurgizdat, 1947.
2. BABCAN, J., Anal. Abstr., 7, 1960, p. 3244, din Hutnicke Listy, **14**, nr. 12, 1959, p. 1084.
3. FICHTENGOL, Y. S., Anal. Abstr. 3, 1956, p. 1008, din Zavod. Lab. 21, nr. 9, 1958, p. 1046.
4. LAVRUHINA, A. K., J. Anal. Him. **4**, 1949, p. 49.
5. * * * Standard Methodes of Chemical Analysis, Sixth Edition, vol. I. Van.Nostrand Company Inc., 1970.

* * *

scurte comunicări

ELENA JERCAN şi IOANA MATEI

Determinarea spectrofotometrică a Pb(II) cu fenilfluoronă

Pentru dozarea plumbului prin metoda spectrofotometrică literatura de specialitate recomandă ca reactivi ditizona [1—3], dietilditiocarbamatul [4, 5], arsenazo III, arsazenul, sulfarsazen [6], rodizonatul de sodiu [7].

În această lucrare s-a studiat determinarea plumbului cu fenilfluoronă (9-fenil-2,3,7-trioxi-6-fluoronă), stabilindu-se condiţiile optime de lucru şi compoziţia compusului obţinut.

Partea experimentală

Determinările spectrofotometrice au fost efectuate la spectrofotometrul Spekol, V.SU-2 şi Spekord UV, Carl Zeiss-Jena. S-au folosit următoarele soluţii:

— soluţii apoase-alcool etilic (1 : 1 v/v) de acetat de plumb şi azotat de plumb în concentraţii de 10^{-2} — 10^{-1} M;

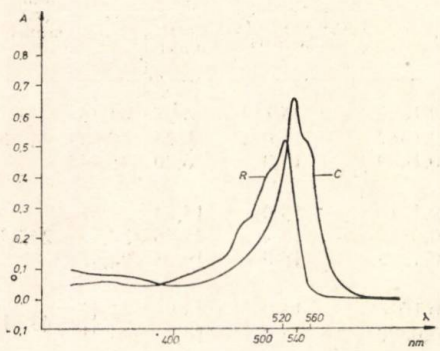


Fig. 1. Variaţia absorbţiei optice în funcţie de lungimea de undă.

— soluţie de reactiv fenilfluoronă preparată în alcool etilic, în concentraţie de 0,02% şi între 10^{-4} — $5 \cdot 10^{-4}$ M. Toate substanţele au fost de puritate analitică.

Studiul variaţiei absorbţiei optice în funcţie de lungimea de undă. Pentru stabilirea lungimii de undă corespunzătoare absorbţiei optice maxime, s-au determinat spectrele de absorbţie ale unei soluţii de reactiv fenilfluoronă de concentraţie 0,02% preparată în alcool etilic şi ale compusului obţinut la o concentraţie de 4,14 μg Pb^{+2}/cm^3 cu 2 cm^3 reactiv 0,02%. În figura 1 sînt reprezentate spectrele înregistrate.

Spectrul reactivului prezintă un maximum de absorbţie la 520 nm (fig. 1 curba *R*), iar spectrul compusului obţinut prezintă două maxime la 540 şi 560 nm (fig. 1 curba C). Deoarece la 560 nm reactivul prezintă o absorbţie neglijabilă, se poate opera în absenţa probelor-martor.

Influenţa concentraţiei reactivului. Compusul obţinut, Pb-fenilfluoronă, are o culoare violetă şi nu este stabil în mediu apos. Păstrînd constantă concentraţia

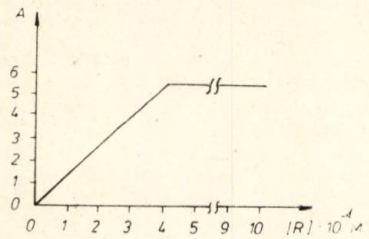


Fig. 2. Variaţia absorbţiei optice în funcţie de concentraţia în reactiv ($2 \cdot 10^{-4}$ M Pb(II)).

în plumb şi modificînd concentraţia reactivului, se constată o creştere a absorbţiei optice a compusului format pînă la raportul Pb (II)/R = 1/2.

Pentru deplasarea echilibrului de reacţie spre formarea combinaţiei complexe, s-a folosit un exces de reactiv în raport 1/5 (fig. 2).

Influenţa pH-ului. Investigaţiile privind modul de variaţie a absorbţiei optice a compusului în funcţie de modificarea *p*H-ului, au dus la concluzia că intervalul de *p*H necesar formării compusului este de 5,5—6,5, care corespunde mediului obţinut la amestecarea soluţiilor de reactanţi azotat de plumb-fenilfluoronă. Sub valoarea de *p*H = 5,5 nu se obţine coloraţia violetă ci o nuanţă galbenă, iar peste valoarea *p*H = 6,5 se observă formarea unui precipitat violet.

Influenţa timpului. Cercetările privind influenţa timpului asupra absorbţiei optice a compusului studiat, au arătat că după timpul necesar pregătirii probelor, absorbţia optică se menţine constantă într-un interval de două ore, după care se constată formarea unui precipitat de culoare violetă.

Curba de etalonare. Pentru trasarea curbei de etalonare s-a lucrat cu baloane cotate de 10 cm^3 în care s-au introdus cantităţi de Pb(II) cuprinse între 0,58—6,21 $\mu g/cm^3$ soluţie şi 2 cm^3 reactiv 0,02%, aducîndu-se la semn cu alcool etilic. S-a măsurat absorbanţa la 560 nm, rezultatele obţinute demonstrînd respectarea legii Lambert-Beer, pentru limitele de concentraţie precizate (fig. 3).

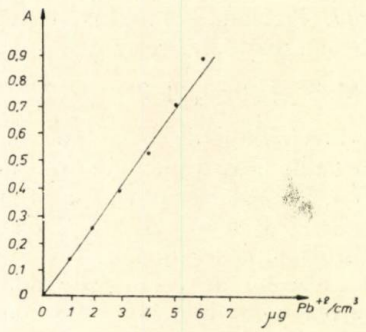


Fig. 3. Curba de etalonare.

Sensibilitatea metodei exprimată în coeficient molar de absorbţie optică ε_M^{560} este de 25 000 $mol^{-1}\ cm^{-1}$.

Determinarea spectrofotometrică a plumbului cu fenilfluoronă impune separarea numeroaselor elemente care formează compuşi coloraţi cu reactivul folosit, prin cromatografia cu schimbători de ioni.

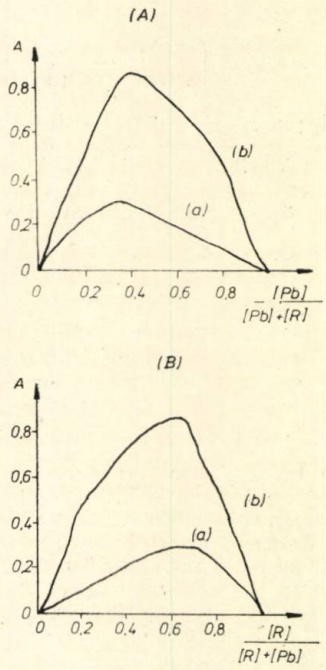


Fig. 4. Variaţia absorbţiei optice în funcţie de fracţia molară a plumbului (A), respectiv a reactivului (B): *a*). $5 \cdot 10^{-5}$M; *b*). 10^{-4}M

Tabelul 1

VALORI ALE CONSTANTELOR DE INSTABILITATE

c	p	x_{max}	k_i	$k_{i,m}$
$5 \cdot 10^{-4}$	2	0,64	$1,8 \cdot 10^{-12}$	$2,45 \cdot 10^{-12}$
10^{-4}	2	0,51	$2,76 \cdot 10^{-12}$	
$5 \cdot 10^{-5}$	5	0,30	$2,8 \cdot 10^{-12}$	

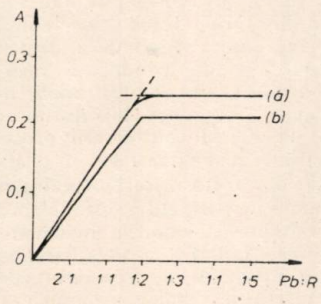


Fig. 5. Titrare spectrofotometrică: *a*). $1 \cdot 5\ 10^{-4}$M; *b*). 10^{-4}M.

Compoziția și stabilitatea combinației complexe formate. Pentru stabilirea compoziției complexului format între plumb-fenilfluoronă, s-a determinat raportul de combinare al reactanților prin metoda seriilor izomolare (Job) și prin metoda titrării spectrofotometrice. Rezultatele obținute sînt prezentate în figurile 4 și 5. Prin ambele metode folosite s-au obținut aceleași rezultate și anume, în condițiile experimentale precizate, raportul stoechiometric de formare a combinației complexe Pb(II)/R = 1/2.

Pentru determinarea constantei de instabilitate a complexului format, s-a utilizat relația lui Job, metoda seriilor neizomolare:

$$K_i = \frac{c^2 p[(p+2)x_{max} - 2]^3}{(p-1)^2(2-3x_{max})}$$

în care:

c este concentrația molară a ionului metalic;

p — raportul concentrației molare ale ligandului și ionului metalic;

x_{max} — fracția molară a ligandului, pentru care absorbția optică este maximă.

În tabelul 1 sînt prezentate valorile constantelor de instabilitate pentru trei concentrații ale metalului.

Valoarea medie a constantei de instabilitate obținută pe baza celor trei determinări este de $2,45 \cdot 10^{-12}$.

În concluzie, în această lucrare s-a determinat plumbul cu fenilfluoronă prin metoda spectrofotometrică, studiindu-se totodată, condițiile optime de lucru, compoziția și stabilitatea combinației complex formate.

Bibliografie

1. KAROL, L. S., Vestnik Akad. Nauk. Belorus S.S.R., Ser. Khim. Nauuk, 5, 1973, p. 48.
2. KOLTHOFF, I. M., ELVING, P. J., SANDELL, E. B., „Treatise on Analytical Chemistry", partea II. vol. 6, Interscience Publishers, New-York, 1966, p. 133.
3. MOORE, I. V., Analyst, 81, 1955, p. 553.
4. TERTOOLEN, J. V., Z. Analyt. Chem., **167**, 1959, p. 401.
5. SRIVASTAVA. K. C., SAMIR, K., Chem. Age **18**, 1967, p. 209.
6. LUKIN, A. M., Brevet U.R.S.S., 121, p. 282.
7. KAROL, L. S., Vestnik. Akad. Nauk, Belorus S.S.R., Ser. Khim. Nauk **3**, 1974, p. 56.

* * *

brevete

PROCEDEU DE OBȚINERE A DEXTRANULUI CU GREUTATE MOLECULARĂ MEDIE JOASĂ

BREVET R.S.R. Nr. 66582

Invenția de față se referă la un procedeu de obținere a dextranului cu greutate moleculară medie joasă, 3 000—10 000 din apele mume rezultate la fabricarea dextranului farmaceutic.

Dextranul cu greutate moleculară medie joasă, constituie materia primă pentru sinteza ferdextranului — complex D, medicament de uz veterinar.

Procedeul, conform invenției, în scopul eliminării pericolului de aglomerare la fundul și pe pereții vasului de precipitare sub forma unei mase aglomerabile, constă în concentrarea apelor mume sub vid pînă la concentrarea soluției de 30—35 g/100 ml, după care se precipită cu etanol de 96% obținîndu-se dextranul sub forma unui gel separabil prin decantare, dextranul obținut se hidrolizează cu o soluție de HCl 8 N la o temperatură de 80—90°C timp de mai multe ore, după care hidroliza dextranului este oprită prin neutralizarea mediului acid cu o soluție de NaOH 8 n pînă la intervalul de pH = 6—6,5, soluția neutralizată se filtrează, se concentrează sub vid pînă la concentrația de 10—15 g/100 ml, se răcește la 25°C, se precipită cu alcool etilic, gelul format se separă, se dizolvă în apă distilată, se purifică cu cărbune activ, se concentrează sub vid, apoi se usucă prin atomizare obținîndu-se o pulbere cu umiditatea de maximum 5%.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

— înlătură pericolul aglomerării dextranului în procesul de precipitare la fundul și pe pereții vaselor de precipitare sub forma unei mase greu evacuabile;

— duce la randamente mărite.

Dosar nr.: 77.121
Data înregistrării: 26.12.1973 Int. Cl.[2]: C 12 D 13/04
Data publicării: 17.08.1978

Titular:
Întreprinderea de medicamente, București.

PROCEDEU PENTRU PURIFICAREA APELOR REZIDUALE ȘI A AERULUI CU CONȚINUT DE SUBSTANȚE ORGANOFOSFORICE

BREVET R.S.R. Nr. 63597

Invenția se referă la un procedeu de purificare a apelor reziduale și a aerului cu conținut de substanțe organo-fosforice.

În scopul unei epurări avansate, apele pulverizate se introduc într-un focar ciclon, în care se injectează combustibil gazos sau lichid, cît și aer de ardere constituit din aerul impurificat, se vaporizează instantaneu la o temperatură cuprinsă între 1200 și 1400°C, după care gazele de ardere și vaporii se introduc într-un cazan recuperator.

Procedeul conform invenției prezintă avantajul că permite îndepărtarea substanțelor organo-fosforice în condiții simple și ușor de realizat.

Dosar nr.: 73080
Data înregistrării: 08.12.1972 Int. Cl[2].: C 02 C 1/00
C 02 C 5/00
Data publicării: 15.08.1978

Titular:
Întreprinderea chimică „SINTEZA" Oradea

cronică

A IX-a Conferinţă internaţională de energetică industrială, Bucureşti 4—9 septembrie 1978

Organizată de societăţi ştiinţifice şi tehnice din unele ţări socialiste, cea de-a IX-a Conferinţă internaţională de energetică industrială a avut drept scop scoaterea în evidenţă de noi mijloace, rezerve şi căi de rezolvare a problemelor privind gospodărirea raţională a energiei, în general, şi în industrie, în special, precum şi de optimizare a soluţiilor de alimentare cu energie, în scopul reducerii cheltuielilor de investiţii şi al măririi gradului de siguranţă corespunzător cerinţelor tehnologice. La lucrările conferinţei au participat circa 750 de reprezentanţi din diverse ministere, uzine, institute de cercetare, proiectare şi învăţămînt superior din R. P. Bulgaria, R. S. Cehoslovacă, Danemarca, R. D. Germană, R. P. Polonă, R. S. România, S.U.A. R.P. Ungară şi U.R.S.S. Lucrările conferinţei s-au desfăşurat la Bucureşti, între 4 şi 9 septembrie 1978, în cadrul a 5 secţii de comunicări însumînd 128 de referate, 4 simpozioane şi 4 grupe specializate pe ramuri:

Secţia S_1: creşterea randamentelor energetice ale proceselor industriale;

Secţia S_2: utilizarea combinată şi integrată a resurselor energetice primare şi secundare;

Secţia S_3: creşterea influenţei energeticii în economia industrială;

Secţia S_4: perfecţionarea conducerii sistemelor energetice industriale;

Secţia S_5: perfecţionarea sistemelor energetice industriale şi a automatizării acestora, efecte energetice şi economice.

În cele 33 de referate susţinute în cadrul secţiei S_1 s-au analizat probleme privind recuperarea resurselor energetice secundare conţinute în deşeurile purtătorilor de energie, recuperarea energiei din apele reziduale, restructurarea adecvată a proceselor industriale, astfel încît produsele să se obţină cu un consum scăzut de energie. Din problemele abordate în discuţii se remarcă: mărirea randamentelor instalaţiilor pentru asigurarea agenţilor energetici necesari obiectivelor industriale (abur, aer comprimat), folosirea resurselor energetice secundare în industria chimică şi siderurgică, îmbunătăţirea proceselor tehnologice în vederea reducerii consumurilor energetice, utilizarea resurselor energetice secundare de potenţial scăzut, combinarea valorificării resurselor energetice secundare cu măsurile pentru protecţia mediului ambiant, optimizări şi etapizări în realizarea instalaţiilor de recuperare. Din concluziile trase pe marginea lucrărilor au reieşit următoarele:

— necesitatea trecerii de la randamentele actuale, încă relativ reduse, de utilizare a energiei în procesele industriale, la randamente substanţial îmbunătăţite;

— gospodărirea energiei în cadrul complexelor industriale trebuie să fie tratată sistematic, pe ansamblu, astfel încît soluţiile să fie optime în funcţie de un complex de criterii (energetic, exergetic, economic);

— schimbul de informaţii şi de experienţă între ramurile industriale, între ţări, între specialiştii energeticieni şi tehnologi este deosebit de util şi necesar a fi ridicat la niveluri superioare.

Cele 14 referate cuprinse în lucrările susţinute în secţia S_2, s-au referit la producerea combinată a energiei electrice şi căldurii, astfel încît consumurile să fie acoperite cu maximum de eficienţă, şi gruparea diferitelor procese tehnologice pe platforme industriale în vederea obţinerii unui lanţ optim de utilizare a energiei. În cadrul discuţiilor, principalele probleme dezbătute au analizat: adaptarea turbinelor existente de condensaţie pură pentru livrarea de abur cu utilizări industriale, îmbunătăţirea metodologiilor de optimizare a profilului CET industriale, inclusiv prin adoptarea de modele matematice care să ia în considerare evoluţia în timp a raporturilor producţie-consum. S-a subliniat necesitatea atît a întăririi cooperării pe linia cercetare-proiectare-producţie în vederea unei integrări cît mai avansate a proceselor tehnologice consumatoare de energie şi combustibil, cît şi a dezvoltării în continuare a producerii combinate de energie electrică şi căldură pentru utilizări tehnologice.

Secţia S_3 a dezbătut pe larg pe baza celor 24 de referate prezentate, creşterea rolului energeticii în economia industrială, în contextul necesităţii aplicării în perspectivă a unor măsuri de conservare a energiei, necesitatea studierii din punct de vedere multidisciplinar a problemelor complexe ale energeticii industriale, integrarea consumatorilor de energie împreună cu sursele aferente în sisteme energetice locale, necesitatea unei metodologii de stabilire a priorităţii măsurilor aplicabile de conservare a energiei. S-a menţionat faptul că la aprecierea eficienţei unui produs sau serviciu este necesar ca pe lîngă energia consumată în procesul tehnologic de obţinere, să se ia în considerare atît energia înglobată, cît şi cea pe care o va implica folosirea pe toată durata de viaţă a produsului sau serviciului respectiv.

Secţia S_4 a dezbătut, pe baza a 32 de referate, probleme privind perfecţionarea conducerii sistemelor energetice industriale, printre care: abordarea energeticii industriale ca un mare sistem complex de probleme interdisciplinare care impune necesitatea colaborării între tehnologi şi energeticieni, perfecţionarea metodelor de determinare a eficienţei economice a activităţii de conducere a sistemelor energetice din obiectivele industriale, precizarea răspunderilor şi atribuţiilor privind reducerea consumurilor energetice pe compartimentele de concepţie şi de conducere operativă a producţiei, necesitatea modernizării concepţiei şi practicii bilanţurilor energetice în sensul considerării proceselor industriale în dinamica lor şi al ansamblului de factori care condiţionează consumurile energetice, prin elaborarea unor sisteme de modele matematice şi extinderea utilizării calculatoarelor, corelarea normelor de consum energetic cu indicatorii tehnico-economici şi cu pîrghiile economice şi financiare, inclusiv cu preţurile. În concluzie a rezultat că sistemele energetice industriale reprezintă sisteme cibernetice mari cu structuri complexe, care interacţionează pe plan tehnologic, informaţional şi de decizie cu alte sisteme. Conducerea operativă a sistemelor energetice industriale, corelată cu automatizarea complexă a proceselor tehnologice asigură creşterea continuităţii funcţionării, menţinerea parametrilor optimi de lucru, economisirea tuturor formelor de energie şi realizarea de economii de investiţii.

Ultimele 25 de rapoarte au făcut obiectul secţiei S_5 şi au cuprins noutăţi din ultimii ani din domeniul perfecţionării sistemelor energetice industriale şi automatizării acestora. A rezultat preocuparea comună a producătorilor şi consumatorilor de energie electrică şi termică de a mări gradul de automatizare şi de conducere centralizată a sistemelor energetice, inclusiv cu ajutorul calculatoarelor de proces. Cercetările, modernizările şi studiile întreprinse urmăresc satisfacerea concomitentă a condiţiilor de fiabilitate, menţinerea parametrilor energetici în limitele prestabilite şi garanţia eficacităţii economice a investiţiilor privind partea de automatizare, protecţie, comandă şi măsură în punctul de realizare a producţiei.

Paralel cu cele 5 secţii de comunicări s-au desfăşurat lucrările a 4 simpozioane şi 4 grupe de lucru pe baza unor rapoarte generale întocmite de societăţile ştiinţifice şi tehnice desemnate în prealabil de comitetul executiv internaţional de organizare a conferinţei.

Lucrările simpozionului P_1 „Probleme ale pregătirii cadrelor în domeniul energeticii industriale", pregătite şi conduse de MTESZ-R. P. Ungară, au evidenţiat ca aspecte principale: necesitatea îmbinării pregătirii generale a specialiştilor cu cea de specialitate, legată de domeniul respectiv de activitate, şi condiţia însuşirii tehnologiilor moderne de către specialişti, în vederea economisirii de combustibil şi energie. S-a propus iniţierea în acest domeniu a unor cursuri de vară pentru specialişti, organizarea unor întîlniri internaţionale sub formă

de simpozioane şi cursuri. A fost dezbătută necesitatea „pregătirii sistemice" a specialiştilor, adică însuşirea informaţiilor dintr-un anumit domeniu tehnologic în contextul ansamblului electroenergetic.

În cadrul simpozionului P_2 „Fiabilitatea şi influenţa sa asupra indicatorilor energetici," pregătit de VSNTO-U.R.S.S., principala problemă abordată s-a referit la stabilirea unei metodologii generale de evaluare a daunelor, luînd în considerare siguranţa şi calitatea alimentării cu energie a consumatorilor industriali. Unul dintre aspectele discutate l-a constituit prezentarea principiilor generale implicate de proiectarea schemelor de alimentare cu energie, care asigură o desfăşurare fără avarii a proceselor tehnologice, avînd în vedere posibilităţile de dotare cu calculatoare de proces. S-a hotărît elaborarea unei metodologii unice pentru proiectarea optimă, din punctul de vedere al siguranţei şi calităţii, a schemelor de alimentare cu energie. Această metodologie urmează a fi discutată şi definitivată în cadrul a două simpozioane şi va fi prezentată ca rezultat comun al activităţii reprezentanţilor tuturor ţărilor participante la următoarea conferinţă — 1981 la Budapesta.

Simpozionul P_3 „Probleme de energetică industrială şi poluarea mediului înconjurător" a fost pregătit şi condus de CNIT-R.S.R. Activitatea de utilizare-dezvoltare energetică şi calitatea mediului cuprinde trei domenii economice: industria extractivă şi prelucrătoare a combustibililor, industria producătoare de energie electrică şi termică şi industriile diferitelor tehnologii de fabricaţie care utilizează combustibil solid, lichid şi / sau gazos. Pentru fiecare domeniu economic a fost pus în evidenţă rolul particular important al economiei de energie, ca parte integrantă a sistemelor, metodelor şi tehnicilor de protecţie a mediului. În acest sens a fost analizată fabricaţia cocsului, unde răcirea se făcea direct cu apă rezultînd fenol evacuat liber în atmosferă, metodă înlocuită prin recuperarea căldurii prin intermediul unui circuit închis cu gaz inert şi schimbător de căldură. Studii deosebite se fac pentru noi procedee şi instalaţii capabile să asigure exigenţele ecologice şi social-sanitare, simultan cu economia de energie în domeniul vast al purificării şi valorificării gazelor calde cu suspensii rezultate de la oţelării, cuptoare de ciment, carbid, liniile tehnologice de negru de fum. În centralele termoelectrice poluarea mediului ridică probleme în trei domenii:

— domeniul protecţiei aerului, confruntat cu problema reţinerii şi valorificării anhidridei sulfuroase şi a particulelor solide prezente în gazele de combustie provenite de la centralele care funcţionează cu cărbuni inferiori;

— domeniul protecţiei apelor, respectiv poluarea termică a emisarului natural;

— domeniul protecţiei solului de reziduuri solide de la CET, atunci cînd acestea nu por fi dirijate spre o valorificare convenabilă (betoane). Este necesar ca soluţiile tehnice date pentru noile obiective să fie analizate cu multă atenţie rezultînd o compatibilitate perfectă ce trebuie să existe între dezvoltarea economică şi calitatea mediului, orientînd investiţiile, cercetările şi dezvoltările industriale şi de protecţie a mediului în mod unic, prin studii tehnico-economice şi ecologice elaborate pe termen lung. În acelaşi timp, se apreciază că un progres real în acest domeniu nu este posibil fără o largă cooperare internaţională ştiinţifică, tehnică şi economică astfel ca în toată lumea să se combată poluarea pentru îmbunătăţirea vieţii.

În cadrul simpozionului P_4 „Indici unitari de consum specific de energie în industrie", pregătit de NOT-R. P. Polonă, s-au analizat metodologiile de determinare a indicatorilor de consum specific pentru o serie de produse energointensive. S-au făcut propuneri de elaborare a unei metodici unitare de întocmire a balanţelor combustibil-energie pentru diferite tipuri de unităţi energointensive, colectarea datelor statistice şi analiza indicatorilor de consumuri specifice pentru diferite tipuri de produse, elaborarea unei metodologii unitare pentru definirea indicatorilor de consum specific pentru cîteva produse finite, elaborarea unei metodologii de prognoză a valorii indicatorilor de consum specific.

Activitatea grupei G_1 privind energetica în industria chimică s-a desfăşurat în prezenţa unui mare număr de specialişti din toate ţările participante la lucrările conferinţei, justificat şi prin faptul că industria chimică reprezintă cel mai important consumator energetic industrial, ridicînd şi cele mai ample şi grele probleme de economisire a energiei. Dezbaterile s-au orientat în jurul unor idei principale, ca: folosirea resurselor energetice secundare de potenţial scăzut, realizări concrete de instalaţii pentru arderea păcurii cu conţinut ridicat de sulf, influenţa fiabilităţii instalaţiilor de electroliză sodă-clor asupra consumului de energie, utilizarea resurselor energetice secundare în industria cauciucului, optimizarea relaţiei tehnologie-consum de energie pentru diverse tipuri de procese tehnologice din industria chimică. Concluziile generale au subliniat necesitatea organizării unor consfătuiri sau întîlniri de lucru mai restrînse ca tematică, care să pună în discuţie probleme concrete de interes comun pentru specialiştii energeticieni din industria chimică din ţările interesate. De asemenea, s-a subliniat necesitatea continuării eforturilor pentru recuperarea şi utilizarea resurselor energetice secundare cu potenţial scăzut.

Aceleaşi probleme au fost ulterior reluate şi în cadrul grupelor de lucru privind industria metalurgică, industria materialelor de construcţie, industria sticlei, ceramicii fine şi industria textilă. S-au discutat probleme privind utilizarea raţională a resurselor energetice în industria metalurgică, folosirea resurselor energetice în condiţii economice şi reducerea consumului de resurse energetice deficitare, prin înlocuirea lor cu resurse energetice de altă natură, precum şi probleme privind utilizarea în mai mare măsură şi în condiţii mai economice a resurselor energetice secundare.

La această conferinţă internaţională, delegaţia Ministerul Industriei Chimice a prezentat un număr de 7 referate, şi anume:

$S_{1/30}$ Căi şi mijloace de reducere a consumului de energie şi combustibil în industria chimică, de E. Fercală.

$S_{2/11}$ Platformele industriei chimice-subsisteme energetice ce conţin resurse energetice secundare de înalt nivel exotermic de I. Grigoriu.

$S_{2/14}$ Aspecte energotehnologice în instalaţiile de piroliză, de P. Enăchescu.

$S_{2/20}$ Industria chimică — mare consumator de energie şi de combustibil în economia naţională, de R. Manolache.

$S_{3/23}$ Corelarea nivelului de securitate în alimentarea cu energie electrică şi termică cu consumuri proprii tehnologice la consumatorii industriali de C. Mihăileanu, A. Stoica şi A. Perea.

$S_{4/4}$ Influenţa indicatorilor de fiabilitate a instalaţiilor de electrolizăsodă-clor asupra consumurilor specifice de energie electrică, de I. Nicolae.

$S_{5/9}$ Cercetări experimentale privind ridicarea stabilităţii în funcţionare şi optimizarea unor procedee de comandă a motoarelor sincrone, de Gh. Ijac, M. Diaconescu, Gh. Saviţescu.

În cadrul acestei conferinţe s-au evidenţiat problemele cu care sînt confruntaţi energeticienii industriali, iar din prezentarea preocupărilor diverselor grupe de specialişti a rezultat un schimb util de păreri privind moduri de rezolvare posibile în stadiul actual al tehnicii şi direcţii de cercetare privind problemele care nu au încă soluţii pe deplin satisfăcătoare.

I. NICOLAE

noutăți pe meridiane

• conjunctură economică

Perspective în industria petrochimică

În prezent, industria petrochimică vest-europeană dispune de un excedent de capacități de producție, care, conform unor studii de prognoză recente vor fi folosite integral pînă în anul 1980. După acest an, respectiv în deceniul următor, necesitățile de produse petrochimice vor crește, astfel că se întrevăd noi dezvoltări în acest domeniu. Paralel cu realizarea unor noi instalații de piroliză, se prevede realizarea unor mari rețele pentru transportul etilenei prin conducte între producători și consumatori.

Cu toată criza provocată de prețul țițeiului, în majoritatea țărilor industrializate, industria petrochimică continuă să ocupe o pondere mereu crescîndă în consumul total de produse petroliere. Astfel, în R.F. Germania, în timp ce în anul 1962 consumul de produse petroliere destinate industriei petrochimice reprezenta numai 3,6% din consumul total de produse petroliere, în anul 1976, industria petrochimică a preluat 12,7% din consumul total de produse petroliere al acelui an, iar în anul 1980 va prelua 15,5%.

Într-un ritm similar crește și ponderea consumului de fracțiuni ușoare în industria petrochimică, așa cum rezultă din tabelul 1.

Tabelul 1

Anul	Consumul total, mil. t	Consumul pentru industria petrochimică		
		mil. t	% din total	% fracțiuni ușoare
1962	43 072	1 538	3,6	—
1965	69 147	5 230	4,7	—
1970	114 410	8 803	7,7	5,7
1971	118 962	9 214	7,7	5,7
1972	126 039	10 335	8,2	6,1
1973	134 637	12 305	9,1	6,8
1974	120 387	13 706	11,4	8,3
1975	116 118	12 935	11,1	8,1
1976	125 701	16 020	12,7	9,5
1980	133 400	20 770	15,5	11,2

Pe ansamblul Pieței comune, previziunile elaborate înaintea anului 1974 erau foarte optimiste în ceea ce privește dezvoltarea petrochimiei, ele fiind însă infirmate de criza țițeiului din anii 1973—1974. Astfel, studiile oficiale elaborate de organizațiile de specialitate ale Pieței comune prevedeau pentru aceste țări, pentru anul 1976, un consum total de 12 mil. t/ etilenă, consumul realizat fiind în realitate de numai 9 mil. t.

În ceea ce privește situația din R. F. Germania, anterior anului 1974 s-a prevăzut un consum de etilenă de 3,6 mil.t în anul 1976, dar s-a realizat un consum de numai 2,8 mil.t. Experții în domeniul industriei petrochimice apreciază că această situație se va redresa total în următorii ani, cînd consumul de etilenă va fi echilibrat cu producția.

În tabelul 2 se indică în mărci/t prețul țițeiului, al benzinei de piroliză și cel al etilenei, înregistrate pe piața vest-germană în perioada 1960—1977 și previziuni privind evoluția prețurilor la aceste trei produse pînă în anul 1980.

Tabelul 2

Anul	Țiței	Benzină de piroliză	Etilenă
1960	82,04	92	560
1962	70,96	90	550
1965	62,20	85	490
1968	66,32	86	360
1970	60,11	84	300
1971	76,62	92	290
1972	72,23	96	300
1973	82,20	115	335
1974	223,86	330	850
1975	222,96	300	800
1976	243,63	345	800
1977	243,91	310	790
1978	225,00	290	750
1979	245,00	300	780
1980	260,00	315	820

Din examinarea acestui tabel rezultă în mod evident că prețul etilenei și cel al benzinei de piroliză nu sînt strict corelate cu prețul țițeiului, influența cererii avînd o pondere importantă asupra nivelului prețului produselor prelucrate. Oricum, prețul etilenei în perioada 1978—1980 se prevede a crește, și ca urmare a faptului că în R. F. Germania disponibilitățile de fracțiuni ușoare pentru piroliză sînt limitate, se va recurge fie la importul acestora, fie la folosirea unor fracțiuni mai grele, ceea ce implică în mod inerent investiții mai mari și creșteri corespunzătoare ale costului etilenei. După anul 1980 se întrevede că noile instalații de piroliză vor fi echipate în vederea prelucrării fracțiunilor mai grele de hidrocarburi. De asemenea, se prevede o creștere importantă a producției de gaz de sinteză, atît din gaze naturale, cît și din cărbuni. Acestea vor fi utilizate pe scară tot mai largă pentru fabricarea unei game largi de produse alifatice; se întrevede conversia alcoolului metilic la alcool etilic, fabricarea acidului acetic din metanol și oxid de carbon etc.

O altă grupă de produse petrochimice pentru care în viitorul apropiat se întrevede un ritm intens de creștere a producției este cea a cauciucurilor termoplastice, o grupă de elastomeri, care prezintă simultan atît elasticitatea cauciucurilor, cît și plasticitatea materialelor termoplastice.

Cauciucurile termoplastice au început să fie fabricate în anul 1965 de către compania Shell în S.U.A., iar în prezent pe plan mondial există capacități de producție instalate de 150 000 t/an. În anul 1977 consumul mondial de cauciucuri termoplastice a atins 130 000 t și experții apreciază că în anii care urmează indicele anual de creștere a consumului acestor produse va fi de peste 20%.

Primele cauciucuri termoplastice obținute în anul 1965 prin copolimerizarea stirenului cu butadiena în soluții anionice au fost lansate pe piață sub denumirile de Kraton, în S.U.A., și Cariflex, în Europa. Aceste produse au o structură macromoleculară de tip A-B-A dotată cu două blocuri terminale conținînd segmenți de polistiren și un bloc în mijloc, care poate fi polibutadienă sau poliizopren. Conținutul în polistiren este sub 40%, pentru ca produsul să-și mai păstreze și proprietățile elastice.

Cauciucurile termoplastice se pot fabrica prin două procedee, prin topire sau în soluție. În procedeul prin topire polimerii

sînt încălziți la o temperatură superioară aceleia de înmuiere a polistirenului. După amestecarea celor doi polimeri la temperaturi între 140 și 200°C, produsul poate fi prelucrat prin injecție, extrudere, suflare etc.

În procedeul prin soluție polistirenul este dizolvat în solvenți adecvați, în care apoi se dizolvă și cauciucul poliizoprenic sau polibutadienic. În timpul preparării se adaugă o serie de ingrediente, ca: cristale de polistiren, pentru a mări duritatea produsului finit, uleiuri, pentru îmbunătățirea curgerii, umpluturi minerale, ca diluanți, rășini, pentru îmbunătățirea curgerii și a durității, plastifianți și modificatori, precum și stabilizatori, pentru creșterea rezistenței la degradare.

O importanță deosebită o are structura uleiurilor folosite, uleiurile naftenice de medie viscozitate dovedindu-se cele mai indicate, întrucît uleiurile conținînd hidrocarburi aromatice duc la dizolvarea polistirenului și la înrăutățirea proprietăților mecanice.

Din cantitatea de cauciucuri termoplastice fabricate pînă în prezent peste 50% au fost consumate de industria de încălțăminte, ele pretîndu-se a fi prelucrate cu policlorură de vinil, poliuretan, piele, cauciuc vulcanizat etc.

De asemenea aceste cauciucuri prezintă avantajul rezilienței cauciucului fără vulcanizare, flexibilității ridicate la temperaturile coborîte din timpul iernii, densității mici, precum și faptul că se prelucrează prin turnarea în forme la cald, nefiind nevoie de solvenți.

Totodată se întrevăd largi perspective în folosirea cauciucurilor termoplastice în amestecuri cu bitumul. Prin adăugarea de astfel de cauciucuri în proporție de pînă la 15%, bitumul își păstrează flexibilitatea la temperaturile coborîte și aderența la temperaturi ridicate, îmbunătățindu-se astfel calitatea bitumurilor folosite ca pelicule de protecție anticorosivă.

Adaosul de cauciucuri termoplastice la materialele plastice uzuale mărește rezistența acestora la șoc, fără a le reduce proprietățile de curgere. Pe această linie se rezolvă una dintre dificultățile întîmpinate la utilizarea polistirenului antișoc, la care prin adăugarea unor aditivi destinați reducerii inflamabilității se micșora rezistența la șoc. Prin adaosul de cauciuc termoplastic, polistirenul antișoc, neinflamabil, își menține o foarte bună rezistență la șoc. De asemenea, un astfel de polistiren poate fi folosit și la temperaturile coborîte din congelatoare, cauciucurile termoplastice evitînd fragilitatea acestuia în cazul utilizării lui la ambalajele pentru alimente.

Prin adaosul de cauciucuri termoplastice la polietilena de înaltă presiune se îmbunătățește rezistența la șoc și se păstrează flexibilitatea la temperaturi coborîte. În aceste condiții polietilena poate fi folosită la ambalajele supuse congelării, fără a exista riscul fisurării lor. În cazul adaosurilor de cauciucuri termoplastice la polietilena de joasă presiune, se îmbunătățește rezistența la rupere a acesteia în mod deosebit la temperaturi joase, noul produs fiind foarte indicat pentru a fi prelucrat sub formă de fibre.

În cazul polipropilenei, adaosul acestor cauciucuri mărește rezistența la șoc și îmbunătățește flexibilitatea produselor la temperaturi coborîte.

Cauciucurile termoplastice prezintă dezavantajul unor rezistențe scăzute la ozon, la temperaturi ridicate și la atacul radiațiilor ultraviolete. Compania Shell a inițiat ample cercetări pentru depășirea acestor dificultăți și a pus la punct în ultimul timp cauciucuri termoplastice mai stabile, fără însă ca problema să fie considerată rezolvată definitiv. Noile produse au în structura lor blocul mijlociu alcătuit dintr-un copolimer nesaturat etilen-butilenic, care imprimă o rezistență sporită la îmbătrînire, la ozon și la radiații ultraviolete. Astfel de produse sînt comercializate în S.U.A. sub numele de Elexar. Datorită structurii lor nepolare, aceste cauciucuri au o constantă dielectrică mică și bune proprietăți electroizolatoare. Din aceste motive ele pot fi folosite în industria cablurilor.

★

Noi programe de cercetare pe linia chimizării cărbunilor

În numeroase țări industrializate care dispun de zăcăminte proprii de cărbuni, criza petrolului din anii 1973—1974 a generat o amplificare a activității de cercetare pe linia chimizării cărbunilor. Astfel, guvernul englez a aprobat un amplu program de cercetare, alocînd în acest scop 20 mil. lire pentru dezvoltarea cercetărilor axate pe lichefierea cărbunilor, pe obținerea gazului natural substituit și pe obținerea de materii prime pentru industria chimică.

Costul total al celor trei proiecte este estimat la 43 mil. lire, iar durata desfășurării lor este de opt ani. Pînă în luna martie 1983, costul cercetării celor trei proiecte va atinge suma de 32 mil. lire, din care 20 mil. lire vor fi suportate de guvernul britanic, iar restul de 12 mil. lire vor fi suportate de Departamentul național al cărbunelui și de Corporația britanică de gaze. Din program rezultă că s-au mai propus și alte teme pe linia valorificării cărbunilor, al căror cost este estimat la 78 mil. lire.

Proiectele aprobate au următoarele teme:

— extracția cărbunilor cu solvenți lichizi, pentru a obține produse similare produselor petroliere;

— extracția cărbunilor cu solvenți gazoși în stare supercritică, pentru obținerea de produse destinate industriei chimice;

— gazificarea în pat fix a cărbunilor, pentru obținerea gazului natural substituit.

În procedeul de extracție a cărbunilor cu solvenți lichizi se prevede dizolvarea cărbunilor fie măcinați în ulei de antracen, la temperatura de 400°C și presiunea de 7 at, pentru obținerea unei soluții îndeajuns de fiuide pentru a fi filtrate în vederea eliminării reziduurilor insolubile și, în special, a componenților minerali, care ar constitui cenușa în cazul arderii cărbunilor. După filtrare, soluția este supusă hidrogenării, iar produsul rezultat este supus separării de solvent, care se recirculă, rezultînd un amestec de hidrocarburi, care ca aspect se aseamănă cu țițeiul brut.

Procedeul descris a fost experimentat într-o instalație-pilot cu o capacitate de prelucrare de 200 kg/zi, cu ajutorul căreia a fost posibilă transformarea cărbunilor într-un amestec de hidrocarburi denumit țiței sintetic, din care după rafinare s-a obținut o gamă largă de combustibili pentru vehicule rutiere și aviație.

În cadrul temei de cercetare pentru care s-au aprobat recent fondurile de investiții menționate se preconizează construirea unei instalații-pilot care să prelucreze 24 t cărbuni zilnic, producînd 13 t/zi țiței brut sintetic. Costul total al acestui pilot, inclusiv experimentarea, este estimat la 16,2 mil. lire, durata totală a pilotului (construcția și funcționarea) fiind de circa șapte ani.

La extracția cărbunilor cu solvenți gazoși în stare supercritică se folosesc presiuni înalte pentru solubilizarea cărbunilor. Toluenul, la temperatura de 400°C și la presiuni de 220—280 at, solubilizează pînă la 40% din cărbunele introdus în proces și facilitează hidrogenarea ulterioară a produselor rezultate. Din proces rezultă un amestec de hidrocarburi bogat în aromatice, care poate constitui o materie primă pentru fabricarea de materiale plastice, rășini sintetice, cauciucuri, fibre sintetice, lacuri și vopsele.

Pe baza acestui procedeu, Departamentul național al cărbunelui a pus la punct recent o instalație-pilot, cu o capacitate de prelucrare de 5 kg/h. Acest pilot a costat 750 000 lire. În faza următoare se proiectează o instalație-pilot cu o capacitate de producție de 5 t/zi fracțiuni lichide, prelucrînd 24 t/zi cărbune. Costul total al instalației, cuprinzînd extracția, hidrogenarea și unitatea de gazificare a reziduurilor, este estimat la 14,8 mil. lire.

Cel de-al treilea proiect constă în gazificarea cărbunilor pentru a obține materii prime pentru olefine. Corporația britanică a gazelor a pus la punct un procedeu de gazificare la temperaturi înalte, din care cenușa este evacuată sub forma unui șlam lichid, similar zgurii ce rezultă de la furnal.

Instalația experimentală este proiectată pentru o capacitate de 2,2 mil. nm^3/zi. Într-o astfel de instalație de gazificare se poate utiliza în proporții mari praful de cărbune de sorturi și calități diferite. Costul unei astfel de instalații complete pentru o producție de 100 t/zi gaze este estimat la 12 mil. lire.

Din expunerea succintă a celor trei direcții de cercetare pe care s-a axat industria britanică în domeniul valorificării superioare a cărbunilor rezultă în mod evident că se urmărește înlocuirea țițeiurilor cu cărbune, atît pentru industria chimică, cît și pentru combustibili, în toată diversitatea de produse pe care o asigurau pînă în prezent rafinăriile de petrol și industria petrochimică, respectiv, combustibili lichizi (prin procedeul de extracție cu solvenți lichizi), produse aromatice (procedeul de extracție cu solvent gazos la presiune ridicată) și olefine (procedeul de gazificare a cărbunilor).

Aceste direcții de cercetare confirmă faptul că, în perspectivă, cărbunele va putea înlocui țițeiul pentru a acoperi cerințele actuale și de viitor ale omenirii, cu toată diversitatea de produse ce rezultă acum din industria petrochimică.

★

Tendințe în producția de lacuri și vopsele

Pe baza unui studiu de prognoză recent întocmit privind evoluția producției și consumului de lacuri și vopsele în țările vest-europene, se poate trage concluzia că, în perioada 1977—1985, indicele mediu anual de consum al acestor produse nu va depăși 2%. Conform acestui studiu, acest indice va fi diferențiat pe țări, consumul crescînd cu maximum 2,9%/an în R. F. Germania și cu minimum 0,6%/an în Olanda.

Acești indici, relativ mici în raport cu indicii similari ai altor subramuri ale industriei chimice, se datoresc în principal creșterii costurilor de producție din industria lacurilor și vopselelor, ca urmare a creșterii prețurilor materiilor prime petrochimice și, deci, a prețurilor produselor finite; această situație a dus la o restrîngere a consumului de lacuri și vopsele, printr-o mărire a intervalului de timp dintre două vopsiri succesive a construcțiilor și instalațiilor existente.

Consumul de lacuri și vopsele din R. F. Germania care a atins 1 231 mii t în anul 1976, se prevede a crește la 1 380 mii t în anul 1980 și, respectiv, la 1600 mii t în anul 1985.

În Anglia consumul total de lacuri și vopsele, care a atins în anul 1976 726 mii t, se apreciază că va atinge 758 mii t în 1980 și, respectiv, 801 mii t în anul 1985.

În Franța, consumul de lacuri și vopsele va spori de la 648 mii t în 1976 la 684 mii t în 1980 și, respectiv, 722 mii t în 1985, iar în Olanda, crește de la 139 mii t în 1976 la 143 mii t în 1980 și, respectiv, la 147 mii t în anul 1985. În Belgia, ritmul preconizat de creștere a consumului de lacuri și vopsele este similar, și anume de la 122 mii t în 1976 la 129 mii t în 1980 și, respectiv, la 141 mii t în anul 1985.

Datorită indicilor de creștere a consumului diferit, ponderea fiecăreia dintre țările amintite în consumul total se va modifica după cum urmează:

— ponderea consumului R. F. Germaniei va spori de la 43,0% din consumul total în anul 1976 la 46,9% din consumul total în anul 1976.

— în celelalte țări, ponderea consumului din consumul total va scădea în perioada amintită. Astfel, în perioada 1976—1985, ponderea consumului în Anglia va scădea de la 25,3 la 23,5% din consumul total, în Franța de la 22,6 la 21,2%, în Olanda de la 4,8 la 4,3% și în Belgia de la 4,3 la 4,1%.

Pe grupe de produse, în cele cinci țări amintite din consumul total al anului 1976, lacurile și vopselele pe bază de alchidali și alte rășini sintetice au reprezentat 43%, respectiv 1 233 mii t, vopselele în emulsie au reprezentat 35% din consumul total al anului 1976.

tehnico-științifice

Metanol din cărbune

Firma Badger a efectuat un studiu de fezabilitate care a costat 1,6 mil. dolari, privind o instalație industrială care să producă metanol din cărbune. Dintre diversele metode luate în considerație, a fost selectat procedeul de gazificare a cărbunelui cu agent zgurifiant gazos, similar cu cel pus la punct de British Gas, ca fiind cel mai interesant și atractiv. Studiul a fost executat pe bază de contract semnat cu U. S. Energy Research and Development Administration, care a cerut examinarea critică a tuturor metodelor de gazificare, precum și un studiu cu privire la investițiile necesare și costurile de fabricație.

Investițiile pentru instalația proiectată de Badger se ridică la 3,1 miliarde dolari, capacitatea de producție fiind de 415,000 baril/zi, prelucrîndu-se zilnic 74 000 t cărbune. La prețurile din 1977, Badger estimează că metanolul ar putea fi produs la costul de 3 dolari/mil. Btu, la un cost al cărbunelui de 1 dolar/mil. Btu.

Amploarea proiectului cere o perioadă de 3 ani pentru găsirea amplasamentului optim între mina de cărbune și uzină, precum și pentru obținerea tuturor avizelor privind protecția mediului înconjurător, plus 5 ani pentru construcția propriu-zisă.

Pentru eliminarea completă a poluanților lichizi și gazoși sînt necesare investiții de 150 mil. dolari.

În prezent, Badger lucrează la un alt proiect important pentru ERDA, referitor la aplicarea industrială a procedeului Mobil privind conversia metanolului în benzină, care va fi gata în 1979.

Instalația industrială va fi integrată cu cea de fabricare a metanolului din cărbune.

Catalizatori pentru polietilenă de înaltă densitate

Societatea franceză CdF Chemie afirmă că a făcut o importantă descoperire în tehnologia catalizatorilor pentru polietilenă. Aceasta ar face posibilă obținerea polietilenei de înaltă densitate și, eventual, chiar a polipropilenei într-o instalație de presiune înaltă ca în procedeul clasic de fabricare a polietilenei de joasă densitate. În prezent, polietilena de înaltă densitate și propilena se fabrică în instalații ce lucrează la presiune joasă.

Descoperirea se referă la faptul că este posibil a se utiliza catalizatori stereospecifici de tip Ziegler pentru a produce polietilenă de joasă densitate printr-un procedeu de înaltă presiune. Aceasta conduce la posibilitatea obținerii — celor trei poliolefine termoplastice în aceeași instalație, cu importante consecințe în ceea ce privește costurile de fabricație. Aplicarea industrială a descoperirii este încă îndepărtată, dar rezultatele bune obținute justifică pe deplin realizarea unei instalații experimentale.

La începutul anului 1980 se va dispune de toate datele necesare proiectării primei unități industriale mari.

Tratamentul cu fascicul de electroni reduce reziduurile monomerice

Societatea Radiation Dynamics din Anglia și S.U.A. a anunțat că a pus la punct un procedeu nou cu fascicul de

electroni, pentru reducerea monomerului rezidual din materialele plastice. Procedeul denumit LOMO a fost vîndut societăţii Monsanto în vederea aplicării lui la sticlele pentru îmbutelierea apei. Se apreciază că noul procedeu este deosebit de eficient în cazul răşinilor ABS şi SAN. Poate fi însă folosit în orice fabricaţie de polimeri, inclusiv la obţinerea acrilonitrililor şi stirenului. Cîţiva aditivi fac anumite produse improprii tratamentului cu radiaţii, dar în cele mai multe cazuri pot fi îmbunătăţite proprietăţile fizice ale materialelor plastice. La fabricarea PVC, aplicarea iradierii prezintă marele avantaj că împiedică degradarea polimerului.
Cu aprobarea FDA, tehnica iradierii se aplică în S.U.A. la o serie de ambalaje pentru alimente.
Procedeul LOMO reduce conţinutul de monomer cu cel puţin 90%, factorul limitativ în creşterea acestei valori fiind gradul de precizie şi fineţea metodei de determinare a monomerului rezidual.

Poliamidimidele fabricate la scară industrială

Grupul de companii Polypenca construieşte prima instalaţie industrială — în afara S.U.A. — pentru fabricarea noului termoplastic comercializat sub numele de Torlon. Produsul, a cărui tehnologie a fost pusă la punct de Societatea Amoco Chemicals, este o poliamidimidă ce poate fi extrudată, obţinîndu-se atît materiale semifabricate, cît şi finite.
Torlonul este rezistent la căldură, avînd o temperatură de deflecţie la 260°C, faţă de 100°C pentru poliamide, fiind totodată rezistent la coroziunea atmosferică şi chimică.
El poate fi utilizat la fabricarea de valve, segmenţi de pistoane ca şi în industria nucleară, deoarece este rezistent la radiaţiile gamma.

Un nou procedeu pentru fabricarea răşinilor ABS

Secţia de mase plastice şi răşini a societăţii Montedison a pus la punct un nou procedeu pentru fabricarea răşinilor ABS tip Lustran. Acesta prezintă o serie de avantaje tehnico-economice, deoarece necesită: utilaje mai puţine şi mai ieftine, consum mai redus de energie şi manoperă. Procedeul este acoperit de opt brevete elaborate în ultimii zece ani.
Societatea amintită aplică noua metodă într-o instalaţie experimentală amplasată în cadrul complexului de la Springfield, Mass. S.U.A., produsele apărînd de curînd pe piaţă.
Reducerea considerabilă a investiţiei a determinat începerea construirii a patru instalaţii de Lustran, care urmează să intre în funcţiune la sfîrşitul anului 1979, ceea ce va duce la o capacitate mondială de 454 000 t/an răşini ABS Lustran.

Catalizatori noi pentru fabricarea benzinei

Societatea Standard Oil of California a anunţat că a descoperit un catalizator pe bază de reniu — platină, care permite obţinerea benzinei lipsită de plumb la un preţ de cost scăzut.
Noul catalizator, care a condus la rezultate deosebit de bune, se aplică în prezent în cadrul unităţii de cercetare a firmei amintite de la Chevron — Canada.

Un procedeu nou pentru obţinerea mătăsii artificiale

SNIA Viscosa — Italia a studiat şi a pus la punct un procedeu nou pentru fabricarea nylonului 12, bazat pe ozonizarea ciclododecatrinei în loc de obişnuitul lauril-lactamă. Societatea SNIA va aplica noua metodă într-o instalaţie industrială la Casano Maderno, lîngă Milano, unde are în funcţiune o instalaţie-pilot de 150 kg/zi.
Avantajele majore ale procedeului constau în: timpi de reacţie reduşi, şi posibilitatea de a lucra la presiunea atmosferică. Dintre aplicaţiile mai importante ale nylonului se menţionează 12: pulberi pentru acoperirea metalelor, adezivi ca şi polimeri pentru utilizări în industria de automobile şi instalaţii mecanice şi electrice. De asemenea, poate fi folosit şi ca ambalaj pentru alimente, înlocuind PVC, mai ales acum cînd legislaţia privind aceste produse este şi mai severă.

Noi metode pentru reducerea poluării atmosferei de către instalaţiile de acid azotic

În reacţia ce are loc la absorbţia bioxidului de azot în apă se formează acid azotic şi oxid de azot, situaţie în care bioxidul de azot nu poate fi absorbit în apă într-o singură treaptă cu un randament mai mare de 66,67%. Din aceste motive, turnurile de absorbţie din instalaţiile de acid azotic trebuie echipate cu mai multe trepte de absorbţie, iar bioxidul de azot introdus trebuie să conţină în amestec suficient oxigen pentru a asigura oxidarea oxidului de azot format în fiecare treaptă la bioxid de azot, pentru ca acesta să fie absorbit în treapta următoare.
Proiectarea turnurilor de absorbţie este destul de complexă, întrucît reacţia de absorbţie a bioxidului de azot în apă este exotermă, iar reacţia de oxidare a oxidului de azot la bioxid de azot este frînată de creşterea temperaturii, aşa încît turnurile de absorbţie trebuie echipate cu sistem de răcire, care să asigure în ultima treaptă o temperatură a soluţiei de 25—40°C. Din aceste motive, turnurile de absorbţie sînt utilaje costisitoare, la care gazele evacuate conţin 1500—3000 p.p.m. volum oxizi de azot. În ultimii ani, în majoritatea ţărilor industrializate, s-au impus restricţii severe în legătură cu volumul noxelor emise de instalaţiile de acid azotic, ceea ce a generat noi tehnologii pentru a putea fi menţinute în funcţiune. Astfel, în S.U.A., emisiunile de oxizi de azot maxim permise sînt de 1,5 kg/t acid azotic produs, respectiv 230 p.p.m. volum în gazele reziduale, iar în Japonia conţinutul în oxizi de azot al gazelor reziduale nu trebuie să depăşească 200 p.p.m. volum.
Majoritatea metodelor de distrugere a oxizilor de azot reziduali constă din reducerea catalitică a acestora la azot elementar şi apă, cu ajutorul unui agent de reducere gazos. În S.U.A., o serie de instalaţii de acid azotic au fost echipate cu secţii de reducere folosind drept catalizator un metal nobil şi drept agent de reducere, gazul metan sau amoniacul.
Amoniacul este de preferat gazului metan, pe de o parte, întrucît hidrogenul din amoniac reacţionează cu oxigenul din oxizii de azot la temperaturi mai reduse decît hidrogenul din gazul metan, iar pe de altă parte, se evită riscul unei poluări secundare provocate de formarea oxidului de carbon sau de hidrocarburi nearse.
Datorită faptului că în gazele reziduale există oxigen în proporţie de 2—3%, ambele procedee duc la un consum suplimentar de agent reducător cu degajare de căldură, care trebuie valorificată prin echiparea instalaţiei cu schimbătoare de căldură suplimentare.
Practic, s-a ales ca agent de reducere amoniacul, întrucît permite şi folosirea unor catalizatori mai ieftini. Deşi teoretic, prin reducerea oxizilor de azot cu amoniac, nu rezultă decît azot şi apă, practic este posibil, cu ajutorul umidităţii din gaze, ca amoniacul să reacţioneze cu bioxidul de azot cu formare de nitrat şi nitrit de amoniu, care se pot acumula sub formă de depozite ce se pot descompune exploziv.
Compania nord-americană Gulf, după un mare număr de ani de cercetări şi experimentări, a pus la punct un procedeu care asigură reducerea limitei de oxizi de azot în gazele reziduale la sub 200 p.p.m. volum.
Cele mai multe instalaţii de acid azotic puse în funcţiune în ultimii ani funcţionează la presiuni înalte (8—12 at), întrucît absorberele sînt relativ mai ieftine, deşi randamentul global al absorbţiei este mai mic decît la cele de medie presiune, construite în aceeaşi perioadă în Europa, la care instalaţia de absorbţie este mai costisitoare, dar şi randamentul de conversie a amoniacului în acid azotic este mai bun.
La toate instalaţiile de acid azotic care funcţionează la presiuni mai mari decît cea atmosferică, gazele reziduale ce părăsesc absorberul sînt reîncălzite, folosind căldura reziduală din faza de combustie a amoniacului.
Procedeul BASF foloseşte drept catalizator pentaoxidul de vanadiu şi a fost aplicat la o instalaţie de acid azotic cu o capacitate de producţie de 270 t/zi, care funcţionează la presiunea de 8 at.

În această instalație, conținutul în oxizi de azot al gazelor reziduale a fost redus de la 500—1000 la 50—150 p.p.m. volum, temperatura de intrare a gazelor reziduale preîncălzite în reactorul de reducere a oxizilor de azot fiind de 200°C, iar cea de ieșire de 250°C. Trebuie menționat faptul că în gazele reziduale după reducerea oxizilor de azot se găsește amoniac într-o concentrație de 10—20 p.p.m. volum.

Compania japoneză Mitsubishi a elaborat un procedeu pentru eliminarea oxizilor de azot atît din gazele reziduale ale instalațiilor de acid azotic și din gazele de combustie din termocentrale. După ce a experimentat perioade îndelungate diverși catalizatori, ca pentaoxidul de vanadiu, platinul pe suport de alumină și oxizii de fier, compania Mitsubishi a elaborat un nou catalizator pe bază de titan, care prezintă avantajul că își menține activitatea într-un domeniu foarte larg de temperaturi, și anume între 250 și 500°C. Cu acest catalizator a fost echipată din anul 1975 o instalație de acid azotic din Japonia, cu o capacitate de producție de 120 t/zi, care funcționează la presiunea de 7 at.

De atunci, procedeul a fost aplicat la încă cinci alte instalații de acid azotic. În condițiile folosirii unei cantități stoichiometrice de amoniac, conținutul în oxizi de azot al gazelor reziduale se reduce de la 1000—3000 la 50—100 p.p.m. volum, corespunzînd unui randament de purificare de 95—98%. În exploatarea curentă randamentul industrial de purificare depășește 90%.

În instalație nu poate fi folosit un exces de amoniac datorită unui analizor continuu echipat cu dispozitive de reglare și montat înaintea reactorului. În aceste condiții, nu s-a observat în timpul exploatării formarea de azotat de amoniu.

Costul în dolari pe tonă, în prețuri 1978, al epurării gazelor reziduale variază în cazul unei instalații de acid azotic de 270 t/zi între 2,5 dolari, prin procedeul Gulf, și 5 dolari, prin absorbție cu ajutorul sitelor moleculare.

Nu se poate contesta faptul că prin introducerea instalațiilor de reducere catalitică a oxizilor de azot reziduali costul unei tone de acid azotic va crește, dar aceasta a devenit o necesitate ecologică, care în viitorul nu prea îndepărtat va fi extinsă la toate instalațiile de acid azotic, eliminîndu-se astfel pe plan mondial zecile de mii de tone de oxizi de azot care se răspîndesc anual în atmosferă.

Progrese în tratarea apelor reziduale din industria chimică

Ca urmare a creșterii gradului de poluare a rîurilor și lacurilor din țările industrializate, în ultimii ani, în majoritatea acestor țări s-au legiferat măsuri tot mai severe în vederea reducerii la maximum a efectului dăunător al apelor reziduale industriale asupra mediului înconjurător. La acestea se mai adaugă și faptul că, odată cu dezvoltarea industriei, consumul de apă, atît pentru industrie, cît și pentru populație, a crescut în asemenea măsură, încît sursele naturale au început să devină insuficiente, situație în care apele reziduale trebuie restituite în așa fel purificate încît să poată fi refolosite. În general, apele reziduale rezultate din industria chimică trebuie epurate biologic atunci cînd conțin impurități organice, întrucît bacteriile oxidează parțial aceste impurități în bioxid de carbon și apă, și parțial le transformă în substanțe pe care le asimilează.

În vederea aducerii impurităților din apă într-o formă potrivită pentru a putea fi digerate de bacterii, apele reziduale sînt supuse următoarelor tratamente:

— sedimentarea în bazine pentru separarea solvenților nemiscibili și a nămolurilor;

— oxidarea apelor reziduale provenite din industria de coloranți, pentru distrugerea acestora;

— neutralizarea pentru conversia apelor acide în ape neutre;

— flocularea pentru precipitarea substanțelor solide fin dispersate;

— striparea pentru eliminarea din ape a substanțelor volatile;

— distilarea care separă impuritățile perfect miscibile cu apa, dar cu puncte de fierbere diferite de ale apei.

Tratamentul biologic al apelor reziduale din industria chimică cuprinde șase faze. Apele reziduale brute sînt mai întîi neutralizate și apoi limpezite cu ajutorul unor agenți floculanți, care permit separarea substanțelor solide prin simplă sedimentare. După limpezirea prin decantare, apele sînt introduse în bazine cu aerare, în care sînt amestecate cu nămoluri active și aerate.

Spre deosebire de apele reziduale menajere, apele reziduale din industria chimică nu conțin suficienți fosfați și alte săruri nutritive, așa încît, pentru dezvoltarea bacteriilor este necesar adaosul de fosfați și de alte săruri nutritive. Faza următoare este de fapt o a doua sedimentare, în care nămolurile active sînt separate de apa epurată.

Ultima fază constă din concentrarea nămolurilor, respectiv din eliminarea apei din nămolurile rezultate atît de la prima, cît și de la a doua sedimentare. Nămolurile uscate sînt fie folosite în agricultură, fie incinerate.

Compania Hoechst a adus unele modificări instalațiilor de epurare biologică, care pînă în prezent, avînd o adîncime de maximum 4 m, ocupau suprafețe mari și aveau un consum ridicat de energie electrică pentru aerare. Noile bazine de epurare biologică au forma unor reactoare cilindrice verticale, în care apele reziduale supuse epurării biologice sînt depozitate pe înălțimi de 20—30 m. În aceste fermentatoare are loc o aerare submersă paralel cu o recirculare a apei, situație în care, în afara reducerii consumului de energie necesar aerării, se reduce și volumul de aer rezidual rezultat din fermentație.

Ultima instalație construită pe acest principiu are un bazin de aerare cu o capacitate de 30 000 m^3 și o adîncime de 10 m. Aerul se introduce pe la baza bazinului printr-o conductă cu un diametru de 30 cm și o înălțime de 1,5 m. Bazinul este echipat cu niște șicane care produc o turbulență în apă, asigurînd o aerare omogenă a întregii mase. Sistemul de aerare folosit asigură o aprovizionare cu oxigen de 205 t/zi, reducînd COB al apei reziduale de la 1500 la 30, după un tratament de 20 ore.

Pentru instalații cu debite mai mari, compania Hoechst preconizează un echipament integrat pentru aerare și separarea nămolurilor active, înălțimea bazinului fiind în acest caz de 30 m. De asemenea se experimentează diverse forme de aeratoare submerse și se cercetează posibilitățile de folosire a nămolurilor reziduale ca agent de condiționare a solului. În cazul apelor reziduale cu un grad ridicat de impurificare, se studiază procese termice de epurare.

Pe această linie s-a pus la punct un procedeu de incinerare a apelor reziduale de la fabricarea fibrelor poliesterice. În acest procedeu, apele reziduale conținînd substanțe organice sînt supuse mai întîi evaporării, iar reziduurile organice sînt arse într-un curent de gaze fierbinți la temperatura de 900°C, cu recuperarea căldurii. În acest proces apar și probleme de coroziune datorită acidului formic.

Oricum, costul epurării apelor reziduale a început să ocupe o pondere tot mai mare în cadrul industriei chimice. Astfel, în anul 1977, compania vest-germană Hoechst a cheltuit pentru protecția mediului înconjurător 91 mil. mărci, iar în activitatea de cercetare a acestei companii, un sfert din cheltuielile de cercetare sînt destinate anual problemelor ecologice. În cadrul acestei activități se studiază: îmbunătățirea tehnologiilor actuale pe linia reducerii producției de reziduuri și noxe, căi de valorificare a unor subproduse care pînă în prezent se aruncau, pierderi de căldură în mediul înconjurător etc. Cheltuielile de cercetare, de investiții și de exploatare a noilor amenajări menite să reducă poluarea mediului înconjurător de către instalațiile deținute de această companie în R. F. Germania au atins în anul 1977 450 mrd. mărci, iar pentru instalațiile din străinătate, 650 mil. mărci. Din examinarea acestor cifre rezultă că în fiecare zi compania Hoechst cheltuiește pentru protecția mediului înconjurător 2 mil. mărci, valoare ce duce la creșterea costurilor de producție a produselor fabricate în medie cu 4%. Aceste costuri diferă desigur de la un produs la altul, iar pentru același produs, de la o tehnologie la alta, în unele cazuri măsurile luate pentru protecția mediului înconjurător ducînd la o creștere a costurilor cu pînă la 20%. Astfel de creșteri apar mai ales la fabricarea coloranților, a

antidăunătorilor şi a produselor organice intermediare. Toate măsurile luate pentru combaterea poluării sînt o consecinţă a legii federale de protecţie împotriva emisiunilor aprobată în 1974, pe care specialiştii companiei o apreciază a fi prea severă pentru industria chimică în actuala perioadă de criză economică din ţările capitaliste, cînd multe capacităţi de producţie nu sînt integral folosite şi cînd funcţionarea lor este condiţionată conform noii legi de investiţii suplimentare. Pe baza acestei legi, 20% din efortul de proiectare a unei noi instalaţii se consumă pentru adaptarea acesteia la prevederile noii legi. Comentînd reglementările noi, experţii din R. F. Germania se plîng de exigenţele legate de protecţia aerului, a apelor şi a solului, susţinînd că numai reglementările privind poluarea sonoră sînt mai blînde. Cu toate acestea, ei recunosc că prin măsurile luate în industria chimică au dispărut spumele de pe suprafaţa rîurilor şi echilibrul biologic anterior poluării începe să se restabilească.

O problemă controversată este cea a eutroficării apelor datorită unui exces de fosfaţi. Producătorii de detergenţi susţin că în apele din R. F. Germania numai 40% din cantitatea de fosfaţi provin din detergenţi, restul provenind din antrenarea de pe sol a îngrăşămintelor fosfatice şi din alte resurse. Ca urmare, aceştia susţin că restricţiile impuse industriei de detergenţi cu privire la folosirea de tripolifosfat de sodiu în agenţii de spălare nu vor duce la rezultatele scontate, soluţia cea mai bună fiind precipitarea fosfaţilor din apele reziduale industriale şi menajere. Înăsprirea, de altfel foarte raţională, a legislaţiei privind protecţia mediului înconjurător în ţările industrializate a creat o optică nouă în activitatea de cercetare a tehnologiilor sau produselor noi, în ceea ce priveşte testarea pe linie ecologică şi toxicologică. Numărul şi natura testelor la care trebuie supuse noile produse depind de cantitatea de produse ce se prevede a se lansa în fabricaţie, respectiv, cu cît se întrevede a se lansa pe piaţă cantităţi mai mari, cu atît numărul testelor toxicologice şi ecologice este mai mare şi durata lor este mai îndelungată.

·cooperare-dezvoltare

Odată cu dezvoltarea producţiei de acid acetic, societatea franceză Rhône-Poulenc a anunţat că îşi va dubla capacitatea de fabricare a solvenţilor de tip acetaţi, care în prezent este de 40 000 t/an.
Prima etapă are în vedere obţinerea izopropilacetatului după un procedeu propriu, direct din acid acetic şi propilenă. La intrarea în funcţiune în circa 2 ani a instalaţiei de la Pont-de-Claix, societatea amintită va fi cel mai mare producător mondial de izopropilacetat.

★

Industria petrochimică a Republicii Socialiste Cehoslovacă va prelucra în 1980 peste 21 mil. t/an petrol brut. Cele mai mari rafinării sînt cele de la Slovnaft-Bratislava, cu o capacitate anuală de 9 mil. t şi cea de la Litvinov — nordul Boemiei, care prelucrează 6 mil. t/an.
Marea majoritate — circa 18 mil. t/an — va fi transportată din U.R.S.S.

★

Întreprinderea de comerţ exterior Chemolimpex din Republica Populară Ungară a semnat de curînd cu U.R.S.S. un contract care stipulează livrarea a 4 instalaţii care să producă anual, fiecare, cîte 15 000 t răşini de condensare. Valoarea contractului se ridică la 21,8 mil. ruble.

★

În Irak, la Al-Fao, societatea Ingeco Laing International construieşte o instalaţie care să producă anual 600 000 t clorură de sodiu din apă de mare, evaporarea realizîndu-se cu ajutorul energiei solare.
Instalaţia include şi o secţie de purificare prin recristalizare, cu o capacitate de 75 000 t, inclusiv ambalarea acesteia.
Contractul, semnat cu Iraqi State Organization for Minerals, se ridică la 46 mil. dolari.

★

Societatea americană Du Pont a anunţat că va „dezvolta substanţial" producţia de esteri dibazici de la Orange şi Bayport – Texas.
Hotărîrea a fost determinată de creşterea recentă a producţiei de acid adipic, acesta fiind unul dintre intermediarii necesari fabricaţiei.
În prima etapă se are în vedere producerea dimetilesterilor acizilor adipic, glutaric şi succinic, care s-au dovedit a fi o alternativă mult mai ieftină de produse cu diverse utilizări, ca: agenţi de reducere a autoaprinderii pentru o serie de solvenţi cu punct de fierbere ridicat, produse de finisare etc.

★

Societatea engleză Albright — Wilson a anunţat că va investi 17 mil. lire în cadrul unui amplu program de dezvoltare a producţiei de săruri de fosfor, folosite în alte domenii decît ca îngrăşăminte.
Astfel, la Oldbury, cea mai mare platformă producătoare de săruri de fosfor, se vor investi 11 mil. lire pentru creşterea cu 25% a capacităţii instalaţiei de pirofosfat disodic, precum şi a unor rezervoare de depozitare a acidului fosforic şi a tri- şi pentaclorurii de fosfor.
De asemenea, la Vidnes se va construi o instalaţie de 20 000 t/an Calgon, un agent nou pentru purificarea apei, şi o nouă fabrică de fosfaţi de amoniu, de 11 000 t/an.

★

Canadian Industries Ltd. construieşte, în cadrul combinatului chimic de la Courtright — Ontario, o instalaţie pentru concentrarea acidului azotic, cu o capacitate anuală de 24 000 t.
Acidul sulfuric rezidual, rezultat în procesul de concentrare a acidului azotic, va fi utilizat în instalaţia de fabricare a acidului fosforic, amplasată în cadrul aceluiaşi combinat.
Acidul azotic concentrat va fi transportat cu cisterna la complexul de explozivi de la McMasterville.

★

În S.U.A., la Nashville, Societatea Stauffer Chemical montează cea de a doua instalaţie pentru fabricarea anhidridei fosforice cu o capacitate anuală de 5000 t. Aceasta va lucra după un procedeu propriu, ce permite obţinerea unui produs de calitate superioară, sub formă de granule uniforme care nu se aglomerează.
Societatea menţionată mai are în funcţiune o instalaţie similară la Morrisville.
Anhidrida fosforică este utilizată ca agent de uscare, drept catalizator în sinteza mai multor produse organice şi la fabricarea diferiţilor fosfat-esteri folosiţi ca agenţi ignifugi.

★

În U.R.S.S., în cadrul combinatului de săruri de potasiu de la Soligorsk, a început construcția minei nr. 4, care va produce anual 1,5 mil. t K_2O, sub formă de clorură de potasiu, prin dizolvare, concentrare, cristalizare.
În cadrul acestui combinat sînt în exploatare trei mine care produc în total 3,5 mil. t K_2O.
Rezervele de săruri de potasiu sînt estimate la 46 miliarde t silvinită cu 16—20% K_2O.

★

Societatea mixtă israeliano-vest-germană Rotem Fertilizers Ltd., înființată în 1977, a început construcția unui mare combinat de îngrășăminte complexe, amplasat la Mishor Rotem, în deșertul Negev.
În prima etapă, proiectul prevede realizarea unei fabrici de acid sulfuric cu o capacitate de 1500 t/zi și a unei instalații de acid fosforic de 400 t/zi, ambele urmînd să intre în funcțiune la începutul anului 1981.
Etapa următoare are în vedere dublarea producției de acid fosforic concomitent cu construirea de fabrici de superfosfat concentrat, fosfați de amoniu și îngrășăminte complexe.
Ca materie primă se va utiliza fosforita locală de la mina din Mishor Rotem, care conține 28—29% P_2O_5.
Aceasta, dată recent în producție, are o capacitate anuală de 2 mil. t fosforită spălată, cu 70—72% BPL.

★

Conform contractului semnat la începutul anului 1977, societatea franceză Prorea va livra utilajele necesare instalației de tripolifosfat de sodiu, care se construiește la combinatul chimic din Republica Populară Ungară.
Investițiile vor dura 13 luni, urmînd ca darea în funcțiune să aibă loc în septembrie 1979.
Compresoarele, pompele, transformatoarele vor fi construite de întreprinderi din R.P.U.

★

În Uniunea Sovietică urmează să intre curînd în funcțiune noi instalații de îngrășăminte complexe.
Astfel, în R.S.S. Estonă, în cadrul combinatului de la Kohtla Jarve va începe să se producă îngrășăminte pe bază de fosfați de amoniu, la o capacitate de 800 000 t/an. Pe această platformă, societatea poloneză Polimex-Cekop va realiza pînă la începutul anului 1979, o mare fabrică de acid sulfuric, de 500 000 t/an.
De asemenea, la combinatul de la Ionava, R.S.S. Lituaniană, este gata cea de-a doua linie de îngrășăminte nitrofosfatice, care va permite obținerea anuală pe această platformă a 1 mil. t/an nitrofosfați.

★

Societățile Texaco și Southern California Edison Company construiesc împreună o instalație pentru gazificarea cărbunilor, cu o capacitate zilnică de 1000 t cărbune. Aceasta va lucra după procedeul Texaco și va necesita investiții ce se ridică la 300 mil. dolari.
Inițial, gazificatorul va asigura combustibilul pentru generatorul de 65 MW existent, ulterior urmînd să alimenteze o turbină de 90 MW.
Instalația va demonstra viabilitatea sistemelor integrate, care pot face față sarcinilor în condiții eficiente.
Procedeul de gazificare Texaco a fost ales de TVA pentru „trecerea" fabricii de amoniac de la Muscle Shoals, Alabama, la materie primă solidă.

★

Societatea Fluor Corp. construiește pentru Procter Gamble Co., pe baza unui contract semnat cu aceasta, o instalație ce va produce anual 300 000 t pastă de celuloză. Aceasta va fi amplasată la Macon Country — Georgia și va intra în funcțiune la începutul anului 1981.

★

Societatea cipriotă Hellenic Mining Co. construiește un combinat de îngrășăminte complexe amplasat în apropierea zăcămîntului de pirită de la Vassiliki. Acesta are în componența sa o fabrică de acid sulfuric de 180 000 t/an, care se realizează în colaborare cu U.R.S.S., pe baza unui contract semnat cu Techmashimport, o instalație de acid fosforic cu o capacitate anuală de 40 000 t P_2O_5 și alta de îngrășăminte complexe NPK de 150 000 t/an.
Investițiile se ridică la 16 mil. lire sterline, valoare relativ mică, datorită infrastructurii existente la Vassiliki.
Roca fosfatică și amoniacul se vor importa din R.A. Siria.
Darea în funcțiune este planificată pentru sfîrșitul anului 1980.

★

Sucursala californiană a societății Fluor Corp. a semnat un contract în valoare de 30 mil. dolari cu Departamentul energiei din S.U.A., pentru realizarea unei instalații de îmbogățire a uraniului.
Aceasta va utiliza noua tehnologie de centrifugare cu gaz care este cu mult mai economică decît procedeul de difuziune gazoasă aplicat în multe instalații din SUA.
Investițiile se vor realiza în circa 18 luni.

★

Merchem Co. din S.U.A. va da în funcțiune la jumătatea anului 1979 o instalație pentru obținerea metacrezolului de înaltă puritate, care urmează a fi utilizat la fabricarea industrială a unei clase noi de insecticide, în curs de testare.
Noua fabrică este amplasată pe lîngă o instalație existentă care produce anual 45 000 t amestec format din crezoli, xilenoli, acizi crezilici și fenoli.

documentare

CHIMIE FIZICĂ. CINETICĂ. CATALIZĂ

Studii prin R.E.S. privind chimismul de suprafață al catalizatorilor de molibden-alumină. Catalizatorii pe bază de oxid de molibden-alumină găsesc utilizări mereu crescînde în oxidare, hidrosulfurare, hidrodenitrogenare și alte reacții ale hidrocarburilor. Cînd se dopează alumina cu oxid de Mo, concentrația centrilor acceptori de electroni (centri de acizi Lewis) crește linear pînă la 18% în greutate MoO_3, iar apoi descrește; culoarea molibden-aluminei se modifică de la galben-albui la negru-cenușiu în urma unei degazări efectuate la 320°C, timp de două ore. Această culoare depinde de concentrația în Mo. S-a observat un semnal puternic corespunzător Mo^{5+}. Se formează compuși oxigenați atunci cînd proba degazată este tratată cu oxigen sau cu aer. S-a putut observa o comportare reversibilă a oxigenului pe acești compuși. Se discută un mecanism de reacție posibil pentru formarea compușilor cu O_2^- și pentru comportarea reversibilă a oxigenului. Concentrația centrilor acceptori de electroni a fost corelată cu activitatea la hidrodenitrogenarea uleiurilor grele pe catalizatori de MoO_3-alumină.

KHULBE, K. C., MANN, R. S. și TERNAN, M., Can. J. Chem., **56**, nr. 13, iul. 1978, p. 1769—1772.

Studii R.E.S. asupra radicalilor de oxigen, bioxid de sulf și sulf adsorbiți pe zeolit NaX. Cu ajutorul spectrelor R.E.S. au fost cercetate stările sub care O_2 și SO_2 au fost adsorbiți pe un zeolit NaX (de tip Linde 13X), la diferite temperaturi. La tratarea zeolitului cu O_2, la temperaturi în domeniul 298—773°K nu s-a observat nici un spectru R.E.S. S-a observat, însă un spectru R.E.S. atunci cînd proba a fost iradiată în prezență de O_2. La întroducere de N_2O în probă, după evacuare la temperatura camerei, dispare spectrul datorat de O_3^- și apare spectrul tipic pentru O_2^-, ceea ce arată că O_3^- este nestabil în comparație cu O_2^- și este afectat de N_2O, care este un puternic acceptor de electroni. Pentru cercetarea reactivităților radicalilor de oxigen, au fost introduși etilenă, propenă și 1-butenă. În cazul probei iradiate și expuse etilenei, la temperatura camerei, dispar semnalele datorate radicalilor O_3^- și O_2^- ceea ce dovedește că acești radicali reacționează cu etilena. La adăugare de propenă și 1-butenă, toți radicalii de oxigen, cu excepție de O_2^- O_3^-, dispar. La întroducere de SO_2, care are o afinitate mai mare pentru electroni decît O_2, NaX iradiat în prezență de O_2 formează un spectru în care semnalele datorate O_3^-, O_2^-(I) și O_2^-(II) sînt deplasate; spectrul este format din semnalul pentru O_2^-(III) și un nou semnal atribuit pentru SO_2^-. Acest radical se formează și atunci cînd NaX este încălzit de la 298 la 573°K, după întroducere de SO_2. El reacționează cu O_2 formînd un radical, ca de exemplu SO_4^-, dar după ce se evacuează O_2 reacția se desfășoară în sens invers cu formare din nou de radicali SO_2^-. La ridicarea temperaturii la 773°K, în prezență de SO_2, în spectru apare un semnal atribuit unui radical de sulf poliatomic, dovedind că la temperaturi ridicate are loc o descompunere de SO_2^-. În sodalit nu se observă o asemenea descompunere, fapt explicat prin dimensiunile prea mici ale cavităților.

KANZAKI, N. și YASUMORI, I., Bull. Chem. Soc. Japn., **41**, apr. 1978 p. 991—995.

Contribuții ale radiolizei pulsatorie în chimie. Înțelegerea modificărilor chimice primare care au loc cînd radiații cu energie mare sînt absorbite în gaze și lichide pure se găsește în prezent la un nivel ridicat și speciile primare care conduc la produsele finale sînt cunoscute pentru o varietate de molecule simple. Există două posibilități experimentale pentru studiu: tehnica iradierii continue sau a stării staționare și tehnica iradierii pulsatorie de înaltă intensitate. Articolul se ocupă cu probleme legate de această din urmă tehnică, și anume de procese primare, metode experimentale, reacții și specii chimice anorganice (reacții ale radicalului OH, ale electronilor hidratați, ale atomilor de hidrogen), electronii în lichide reacțiile lor, caracteristici spectrale), chimia în soluții a ionilor-radicali, chimia moleculelor excitate (stări singlet și triplet), sisteme de agenți activi de suprafață și micelare, radicali liberi organici și biologici și chimia în fază gazoasă.

BAXENDALE, J. H. și RODGERS, M. A. J., Chem. Soc. Rev., **7**, nr. 2, 1978, p. 235—264.

O caracteristică universală a substanțelor — volumul total al atomului-gram. În articol se analizează sensul fizic al noțiunii de volum total al atomului-gram. S-a stabilit că densitatea substanțelor depinde de trei componente: masa atomică medie; volumul ocupat de atom-gramul total al substanței fără goluri; coeficientul de umplere. Au fost deduse ecuațiile pentru calculul valorilor acestor componente, în absența unor interacțiuni între componentele individuale ale sistemelor policomponente. Expresiile matematice deduse pot fi utilizate pentru efectuarea analizei fizico-chimice a sistemelor policomponente.

PAZIN, A. V., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, **14**, nr. 6, iun. 1978, p. 1079—1086.

Constanta de disociere a perechilor de ioni de metilamidură de potasiu în metilamină. S-a determinat conductibilitatea echivalentă limită (Λ_0) și constanta de disociere a perechilor de ioni (K_d) pentru metilamidura de potasiu în metilamină, pornind de la conductivități măsurate la temperaturi cuprinse între —55 și +25°C. Valoarea lui K_d crește de la $6{,}3 \cdot 10^{-8}$ moli$\cdot l^{-1}$ pînă la $9{,}4 \cdot 10^{-7}$ moli$\cdot l^{-1}$, atunci cînd temperatura scade de la limita superioară la cea inferioară. Rezultatele prezintă o concordanță bună cu datele din literatură privind amidura de potasiu în amoniac, dacă se fac corecțiile legate de diferențele de viscozitate ale solventului și de constanta dielectrică. Căldura de disociere este de —26 kJ. mol^{-1} peste —15°C, dar această valoare descrește treptat pe măsura scăderii temperaturii; acest fenomen reflectă o deplasare care are loc în structurile perechilor de ioni de la una intimă la o structură mai slabă.

SYMONS, E. A. și BONNETT, J. D., Can. J. Chem. **56**, nr. 11, 1 iun. 1978, p. 1518—1523.

O reformulare a teoriei reacțiilor unimoleculare. Teoria reacțiilor unimoleculare este reformulată în așa fel, încît să nu facă nici o referire la conceptele de stare de tranziție, coordonată de reacție sau de complex activ: noua teorie este bazată, în schimb, pe o simplă aproximare printr-o ecuație fundamentală, utilizînd pozițiile și duratele de viață estimate ale nivelelor de energie de rotație-vibrație ale moleculelor. Ideea fundamentală a acestei reformulări este aceea că viteza unimoleculară provine dintr-o perturbare a modurilor normale de relaxare internă a moleculei reactante prin procese reacționale microscopice. Au fost examinate în detalii descompunerile termice ale ciclobutanului, ciclopropanului, izocianurii de etil, clorurii de etil și izocianurii de metil și se arată că noua teorie se utilizează mai ușor decît teoria RKKM convențională, totodată și rezultate mai bune. Un apendice furnizează ansamblul de algoritmi necesari pentru aceste calcule.

YAU, A. W. și PRITCHARD, H. O., Can. J. Chem., **56**, nr. 10, 15 mai 1978, p. 1389—1414.

Viscozitatea soluțiilor concentrate de electroliți. II. Dependența de temperatură. Relația care există între temperatura și viscozitatea soluțiilor apoase, concentrate, de electroliți poate fi explicată pe baza relației existente între temperatura și parametrii E și V ai unei ecuații elaborate anterior pentru viscozitatea unor asemenea soluții. Analiza parametrilor V pentru soluții de halogenuri alcaline sau de amoniu duce la numere de hidratare absolute

ale ionilor. Dependența de temperatură a acestor numere de hidratare relevă două tipuri de comportare ionică: ioni generatori de structură și ioni distrugători de structură. S-a constatat că scala Gourary-Adrian a razelor ionice concordă mai mult cu aceste date și cu dependența de temperatură, decît scala Pauling a razelor ionice. Analiza parametrilor E duce la energia ionică liberă a parametrilor de activare pentru curgerea vîscoasă a ionilor. S-a constatat că modelul Furth de formare de goluri într-un lichid corelează aceste valori ale energiei libere a ionilor cu parametrii de volum absolut al ionilor obținuți din analiza parametrilor V pentru toate sărurile. S-a confirmat din nou că ionii se divid în două grupe, unii care formează și alții care distrug structura apei, în funcție de valorile tensiunii superficiale a apei în jurul ionilor hidratați.

GOLDSACK, D. E. și FRANCHETTO, R. C., Can. J. Chem., **56**, nr. 10, 15 mai 1978, p. 1442—1450.

Fotoliza în fază gazoasă a 1-pentenei și a 1-pentenei-d_{10} la 7,1 și 7,6 eV. Considerații cinetice. Autorii au studiat fotoliza în fază gazoasă a *n*-pentenei într-un sistem static, utilizînd liniile de rezonanță ale azotului, la 7,10—7,11 eV ($\approx$ 174 nm) și linia de brom la 7,6 eV ($\approx$ 163 nm). S-a propus un mecanism al fotolizei, care a fost comparat cu cel dedus la 8,4 eV (147 nm, linia de rezonanță a xenonului). Se discută cinetica de descompunere a radicalilor C_3H_5 excitați formați în procesul fotochimic primar și radicalii C_5H_{11} formați prin adiția atomilor de hidrogen la moleculele inițiale. Cercetările au fost extinse asupra sistemului fotolitic *n*-C_5D_{10}. Constantele de viteză observate pentru radicalii pentil excitați, precum și efectele izotopice secundare de neechilibru concordă cu datele publicate anterior. Din aceste experiențe se trage concluzia că, cel puțin la 7,6 eV, se formează atomi de hidrogen fierbinți. Numai o mică fracțiune de radicali C_3H_5 se descompun, dînd alenă. În același timp, efectele izotopice combinate primare și secundare de neechilibru sînt mult mai slabe decît cele calculate pentru efectele izotopice primare „pure". Pentru a explica aceste constatări, se presupune că radicalii C_3H_5 se formează cu energiile interne distribuite pe o gamă largă. Întrucît pragul de descompunere a radicalilor C_3H_5 excitați este situat peste media lor de energie în exces (calculată după considerente statistice), se sugerează o analogie între funcțiile de distribuție de energie pe radicalii activați fotochimic și cei activați termic. În acest caz, un efect izotopic secundar invers poate contribui la efectul global implicat în descompunerea radicalilor C_3H_5.

WIECKOWSKI, A. și COLLIN, G. J., Can. J. Chem., **56**, nr. 10, 15 mai 1978, p. 1435—1441.

Formarea complecșilor de cupru-monocloracetat, -dicloracetat și -tricloracetat, în soluție de perclorat de sodiu. Adăugarea de soluție de săruri de sodiu ce conțin ligandul, la soluția de perclorat de cupru, determină apariția unei absorbții diferite în UV, față de absorbțiile soluțiilor înainte de amestecare. Formarea complecșilor fiind astfel dovedită, studiul compozițiilor s-a efectuat prin metoda Job, prin care s-a evidențiat un raport molar de 1:1 între metal și ligand, corespunzînd formulei CuL^+. Constantele de stabilitate, la 25°C, au valorile de $10^{1,58}$, $10^{1,31}$ și $10^{0,9}$ pentru complecșii cuprului cu monocloracetat, dicloracetat și respectiv, tricloracetat.

TUMMAVUORI, J. și PULKKINEN, M., Finn. Chem. Lett., nr. 5, mai 1978, p. 179—184.

Studiul cineticii procesului de sinteză a fosfurii de galiu prin metoda reacțiilor chimice de transport în fază gazoasă. A fost cercetată cinetica sintezei fosfurii de galiu în sistemul Ga-PH_3-HCl-H_2 prin metoda reacțiilor chimice de transport în fază gazoasă, la temperaturi cuprinse în domeniul 650—950°C, în intervalul raporturilor atomice Cl: H de la $1:10^{-2} - 1 \cdot 10^{-1}$. Au fost determinate valorile constantei cinetice și ale energiei efective de activare a procesului (43 $\pm$ 3 Kcal/mol). A fost formulată descrierea matematică a procesului de sinteză în reactoare de tip tubular și a fost determinat gradul de transformare a monoclorurii de galiu în fosfură de galiu în funcție de timpul de reacție al moleculelor în zona de reacție.

DEMENTIEV, I. S., SOKOLOV, E. B., FEDOROV, V. A., ILIN, A. G. și KOTOVA, I. A., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, **14**, nr. 6, iun. 1978, p. 1015—1019.

Cercetări privind alegerea catalizatorilor pentru procesul de reducere a dinitrotoluenului pînă la toluilendiamine. Sînt prezente rezultatele cercetărilor privind activitatea catalizatorilor de paladiu, paladiu-platină și paladiu-platină-fier, depuși pe suport de negru de fum. S-a stabilit că rezultatele optime se obțin pe catalizatorul tricomponent Pd-Pt-Fe, pe un suport format dintr-un amestec de două tipuri de negru de fum, cu suprafețe specifice diferite, tratate cu o substanță superficial activă. S-au determinat caracteristicile catalizatorilor în funcție de tipul și proprietățile suportului.

SALEK, A. și BERAK, J. M., Przem. Chem., **57**, nr. 6, iun. 1978, p. 294—296.

Estimarea randamentului în instalațiile de reformare catalitică. Se propune o metodă pentru calculul echilibrului chimic în cazul reformării catalitice a amestecurilor de hidrocarburi C_6—C_9. Metoda necesită cunoașterea constantelor de echilibru pentru dehidrociclizarea parafinelor, fracțiunea molară a parafinelor C_6—C_9 în alimentare, presiunea parțială a hidrogenului și permite calculul compoziției de echilibru pentru un amestec format din 103 hidrocarburi și hidrogen. Pentru fiecare instalație industrială trebuie determinat un factor de corecție, care ține seama de ponderea reacțiilor de cracare care au loc în timpul reformării. Metoda este descrisă în detaliu și exemplificată prin calcule.

RADOSZ, M. și KRAMARZ, J., Hydrocarbon Processing **57**, nr. 7, iul. 1978, p. 201—203.

Noi catalizatori ternari pentru oxidarea alilică a olefinelor. În studiul lor, autorii au pornit de la ideea că elemente ca Bi, Sb și Te, care apar frecvent în compoziția unor catalizatori comerciali pentru reacțiile de oxidare și amonoxidare a olefinelor, trebuie să aibă un rol specific în oxidarea selectivă. Cercetînd diferite sisteme pe bază de molibdați, ei au observat că telurul, chiar în cantitate mică, imprimă sistemului o selectivitate la oxidarea alilică a olefinelor. S-a constatat că la unele din sistemele de molibdați studiate s-au format noi compuși ternari ca: $CdTeMoO_6$, $CoTeMoO_5$, $MnTeMoO_6$, care au o înaltă selectivitate la oxidarea celor două butene la butadienă și la oxidarea propenei la acroleină, conversiile respective fiind de 80—90%. Rezultatele obținute reprezintă un important punct de reper pentru discutarea comportamentului catalitic al sistemelor testate. Se consideră că la niveluri scăzute de telur, comportamentul catalitic al diferitelor sisteme este legat de prezența fazei de molibdat dopat cu telur; la niveluri ridicate de telur, comportamentul catalitic este atribuit în cazul $CaMoO_4$ formării de α-Te_2MoO_7, în cursul unei reacții secundare, iar în cazul $Fe_2(MoO_4)$ și în cazul $CdMoO_4$, $CoMoO_4$ și $MnMoO_4$, formării compușilor ternari respectivi. Centri activi pentru oxidarea alilică pot fi fie centrii legați direct de telur, fie centrii legați de molibden.

FORZATTI, P., PASQUON, I., TRIFIRO, F. și VILLA, P., Chim. Ind. (Milano), **60**, nr. 4, apr. 1978, p. 297—302.

Autocataliză. Aspectele autocatalitice ale unor procese industriale importante sînt astăzi pe deplin recunoscute. Din punct de vedere chimic, există autocatalizatori simpli pînă la foarte complecși. Articolul prezentat se ocupă cu aspectele și proprietățile legate de folosirea în practică a autocatalizatorilor. Reacțiile autocatalitice reprezintă un set ciclic de reacții, format din reacții posibile din punct de vedere energetic între speciile chimice prezente. Sînt arătate condițiile fundamentale unei reacții autocatalitice, formularea ei generală și exemple de sisteme autocatalitice. În continuare sînt discutate considerentele fizice în cazul unui sistem autocatalitic, ca de exemplu cinetica, structura fizică a catalizatorilor, inclusiv centrele active. Cineticile sînt discutate atît pentru un sistem autocatalitic simplu, cît și pentru unul complex. De asemenea sînt prezentate probleme legate de comportarea în spațiu, ca de

exemplu controlul prin difuziune, transportul fizic, undele chimice, probleme legate de interacţiuni care pot avea loc în sisteme autocatalitice, ca de exemplu competiţia între autocatalizatori, structura particulelor, interacţiuni cooperative, schimburi mutuale. În final sînt indicate considerente cu privire la prepararea unor autocatalizatori şi la folosirea lor.

KING, G. A. M., Chem. Soc. Rev., 7, nr. 2, 1978, p. 297—316.

INGINERIE CHIMICĂ

Noi aspecte din domeniul proiectării generale în industria chimică. Ajustarea regională a dezvoltării industriei chimice. Articolul tratează tendinţele care influenţează la ora actuală, pe plan mondial, amplasarea teritorială a industriei chimice, precum şi condiţiile preliminare istorice şi obiective ale alegerii regiunii de amplasare, inclusiv consecinţele fluxului integrat material şi energetic între instalaţiile individuale. Se enumeră caracteristicile mediului ambiant, care trebuie luate în consideraţie la alegerea amplasamentului. Se discută poluarea mediului înconjurător de grupe morfologice. Aranjamentul general al instalaţiilor chimice se deduce din analiza funcţiilor (legătura cu mediul înconjurător, utilităţi sociale, productive), ce trebuie satisfăcute de diferitele unităţi, luînd în consideraţie la fiecare funcţie necesităţile unei lărgiri ulterioare. Unităţile productive sînt tratate pe grupe morfologice (unităţi care operează cu medii în vrac, respectiv fluidizabile, unităţi preparative şi de fasonare). Trăsăturile distinctive ale dezvoltării din ultimul deceniu sînt ilustrate prin exemple luate din istoricul recent al industriei chimice din Ungaria.

SOMLÓ, GY., Magy. Kém. Lapja, 33, nr. 6, iun. 1978, p. 305—313.

Principiile recuperării energiei. Decizia în aplicarea recuperării energiei depinde de a doua lege a termodinamicii. De aici rezultă următoarele principii „tehnologice": este mai bine să nu foloseşti energie decît să o recuperezi după folosirea ei (deoarece toate procesele reale sînt ireversibile); costă mai mult recuperarea căldurii la temperatură mai ridicată (deoarece randamentul consumului caloric este mai mare la temperatură mai mare); este mai avantajos a recupera lucrul mecanic decît căldură (deoarece căldura se converteşte doar parţial în lucru mecanic); aplicarea refrigeraţiei este mai avantajoasă; ireversibilitatea proceselor reale trebuie cît mai mult diminuată; hidrocarburile sînt prea valoroase spre a fi arse direct, ele trebuind a fi consumate convenabil în obţinerea de chimicale cu valoare mai mare. Principiul economic aplicat unei instalaţii de recuperare a căldurii reprezintă minimalizarea costului total, C_T, anual. Pentru schimbătorul de căldură această relaţie este examinată în amănunt pentru cazanele recuperatoare de abur şi pentru schimbătoarele de căldură. Sînt discutate şi prezentate unele linii directoare în aplicarea recuperării de căldură la: dilatarea gazelor, turbine hidraulice, recuperatoare de căldură la temperatură înaltă şi joasă etc.

GOOSSENS, G., Hydrocarbon Processing, 57, nr. 8, aug. 1978, p. 133—140.

O ecuaţie generalizată pentru estimarea înecării talerelor cu supapă. Datele publicate în literatura de specialitate privind înecarea talerelor cu supapă nu sînt suficient de cuprinzătoare pentru a permite deducerea unei ecuaţii generalizate asupra acestui fenomen. De aceea, pentru atingerea acestui obiectiv trebuie aplicată extrapolarea datelor experimentale existente pentru talerele sită şi talerele cu clopoţei. Se porneşte astfel de la o recentă corelaţie obţinută în cazul talerelor sită, dedusă pe o bază semiteoretică, aplicabilă tuturor tipurilor de talere (Thorngren, J. T. „Fractionation Tray Flooding", under review for publication, 1978). Pentru a aplica corelaţia amintită în cazul talerelor cu supapă, trebuie obţinute valorile a patru factori de corelaţie. Sînt date ecuaţiile necesare şi se prezintă un exemplu complet de calcul.

THORNGREN, G. T., Hydrocarbon Processing, 57, nr. 8, aug. 1978, p. 111—113.

COROZIUNE

Studii de coroziune a aluminiului. 4. Coroziunea în punc'e. Se redau măsurători privind variaţia potenţialului în circuit deschis, E_t, al aluminiului în soluţii de sare saturate cu oxigen. Valoarea lui E_t este independentă de concentraţiile de SO_4^{2-} şi NO_3^- şi similară valorii obţinute pentru apă (0,04, electrod standard de hidrogen = e.s.h.). E_t este o funcţie a concentraţiei de clorură dată de relaţia: $E_t = -0{,}475 - 0{,}060 \log [Cl]$ V (e.s.h.) la 25°C. Relaţia este mai puţin bine definită între E_t şi NO_2^- I^- şi Br^-, iar faţă de F^- există o relaţie complexă. Se dau caracteristicile potenţiodinamice pentru aluminiu în soluţii 1,0—0,01 m de Cl^- saturate cu oxigen. S-au găsit relaţii funcţionale pentru E_0, E_p, E_s şi E'_0 cu activitatea clorului la 5, 25, 50 şi 75°C. Au fost constatate efecte de histereză. Rezultatele experimentale sînt interpretate în lumina condiţiei unui echilibru termodinamic între oxidul de suprafaţă şi clorura de aluminiu solubilă. Cum sistemul oscilează între condiţiile de echilibru, suprafaţa se pasivează sau se corodează în puncte. Pentru a menţine creşterea punctelor de coroziune este necesară o concentraţie globală de clorură în soluţie, critică; valoarea experimentală este 1,6 mol. l^{-1} Cl^-, iar potenţialul de circuit deschis corespunzător, $E_{crit} = -0{,}48$ V (e.s.h.). Potenţialul de coroziune în puncte a fost interpretat ca un suprapotenţial η_p dat de $\eta_p = E_p - E_{crit}$.

LOWSON, R. T., AUST, I. Chem., 31, nr. 5, mai 1978, p. 943—956.

CHIMIE ANORGANICĂ

Reacţia dintre oxitriclorura de vanadiu şi hidrogen sulfurat. Articolul are drept scop studierea amănunţită a reacţiei dintre oxitriclorura de vanadiu, $VOCl_3$, şi hidrogen sulfurat, H_2S, efectuată la 20 şi 60°C, produsele de reacţie fiind oxidiclorura de vanadiu, sulf şi acid clorhidric, pe lîngă mici cantităţi de tri- şi tetraclorură de vanadiu, diclorură de disulf şi bioxid de sulf. Se consideră că reacţia globală este alcătuită dintr-o succesiune de reacţii:

$$2VOCl_3(l) + H_2S(l) \rightarrow 2VOCl_2(s) + S(s) + 2HCl(g).$$

$$2VOCl_3(l) + 2S(s) \rightarrow 2VOCl_2 + S_2Cl_2(l).$$

$$2VOCl_3(l) + S_2Cl_2(l) \rightarrow 2VCl_4(l) + S(s) + SO_2(g).$$

$$2VCl_4(l) + 2S(s) \rightarrow 2VCl_3(s) + S_2Cl_2(l).$$

$$2VCl_4(l) + H_2S \rightarrow 2VCl_3 + S(s) + 2HCl(g).$$

YAJIMA, A., MATSUZAKI, R. şi SAEKI, Y., Bull. Chem. Soc. Japn., 51, nr. 4, apr. 1978, p. 1098—1100.

Compoziţia chimică a oxidului de aluminiu obţinut din soluţii de acid sulfuric şi cromic. Folosind metoda atomilor marcaţi, a fost cercetată structura chimică a oxidului de aluminiu obţinut dintr-un electrolit de compoziţia: $10\%H_2SO_4 + 5\%H_2CrO_4$, în următoarele condiţii: densitate de curent anodică de 1,3 A/dm², temperatură 25°C, durata 20 minute. S-a stabilit că atomii electrolitului pătrund în structura oxidului de aluminiu anodic, formînd o reţea de interstiţie. A fost calculată formula ionică a peliculelor anodice, în funcţie de concentraţia acidului cromic în electrolit.

BOGOIAVLENSKI, A. F. şi MATEAJ, N. K., Izv. VUZ, Himia i Him. Tehnol, 21, nr. 7, iul. 1978, p. 997—999.

Obţinerea oxinitrurii de aluminiu în fază gazoasă. Deşi oxinitrura de aluminiu prezintă o serie de utilizări de perspectivă foarte valoroase (fotodiode, cristale piezoelectrice, material de construcţie ş.a.) sistemul AlN—Al_2O_3 este incomplet descris în literatură. Autorii au studiat procesul de obţinere a oxinitrurii de aluminiu prin piroliza monoamoniacatului clorurii de aluminiu, $AlCl_3$—NH_3, la temperatura de 1 100°C. S-a stabilit că în prezenţa vaporilor de apă se obţin soluţii solide de oxinitrură de aluminiu conţinînd 1/3 atomi de oxigen în partea anionică a soluţiei solide.

Au fost determinate vitezele de creştere şi variaţia compoziţiei soluţiilor solide de oxinitrură de aluminiu în funcţie de conţinutul de umiditate a mediului de piroliză în fază gazoasă.

GREKOV, F. F., DEMIDOV, D. M. şi ZÎKOV, A. M., J. Pricl. Him., **51**, nr. 7, iul. 1978, p. 1450—1453.

Obţinerea şi proprietăţile oxizilor micşti ai metalelor platinice cu oxizi ai unor metale alcaline. Au fost sintetizaţi o serie de noi oxizi micşti ai metalelor platinice cu oxizii metalelor alcaline, de tipul: $MeRhO_2$ (Me-Li, Na, K); Li_2MeO_3 (Me-Ru, Os, Ir); Na_2MeO_3 (Me-Os, Ir, Pt); K_2RuO_3; $Na_2Pd_3O_4$; K_2PdO_2 ş.a. Cercetarea caracteristicilor fizico-chimice ale compuşilor sintetizaţi a arătat că proprietăţile lor electrice variază în mod regulat, conform unor legităţi legate de structura electronică a compuşilor corespunzători.

LAZAREV, V. B. şi SAPLÎGHIN, I. S., J. Neorg. Him., **23**, nr. 6, iun. 1978, p. 1456—1460.

SUBSTANŢE PURE. SEMICONDUCTORI

Comportarea adausului de Be în procesul de cristalizare a germaniului prin procedeul Ceohralski. A fost cercetată creşterea cristalelor de germaniu prin procedeul Ceohralski, sub un vid de circa 10^{-6} torr folosind drept element de aliere Be, cu o puritate de 99,99%. S-a stabilit că valoarea coeficientului de echilibru a repartiţiei Be în Ge este de $(8{,}11 \pm 0{,}63) \cdot 10^{-2}$, iar valoarea coeficientului de difuziune a Be în aliajul cu germaniu este de $(1{,}398 \pm 0{,}063) \cdot 10^{-4}$ cm²/s. Solubilitatea limită a Be în Ge este de $(0{,}04 \pm 0{,}063) \cdot 10^{20}$ cm^{-3}.

GONCEAROV, L. A. şi KERVALIŞVILI, P. D., Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R., Neorg. Materialî, **14**, nr. 6, iun. 1978, p. 989—991.

ÎNGRĂŞĂMINTE

Obţinerea din fosfogips a sulfatului de amoniu, oxidului de calciu şi a unui concentrat de pămînturi rare. A fost cercetată valorificarea complexă a fosfogipsului, rezultat din producţia îngrăşămintelor fosforoase, cu următoarea compoziţie chimică (în %): Ca—16,10; SO_4—42,30; P_2O_5—1,30; Ln_2O_3—0,36; Si—0,20; Fe—0,10; Ti—0,10; Mg—0,05; Al—0,02,; Mn—0,01; $H_2O \approx 40$. A fost elaborată o schemă tehnologică de valorificare, bazată pe carbonatare cu $(NH_4)_2CO_3$, urmată de separarea şi calcinarea precipitatului de carbonat de calciu, pe o linie tehnologică şi de concentrare a soluţiei de sulfat de amoniu — pe a doua linie. Oxidul de calciu rezultat din calcinare conţine lantanide, care se separă prin operaţii succesive, obţinîndu-se un concentrat cu circa 5,6% Ln_2O_3, la un randament de separare de peste 99%.

ANDRIANOV, A. M., RUSIN, N. F., DEINEKA, G. F., ZINCENKO, T. A. şi BUROVA, T. I., J. Pricl. Him., **51**, nr. 7, iul. 1978, p. 1441—1444.

Noi date tehnologice privind obţinerea superfosfatului triplu. S-a stabilit că din punct de vedere fizic, desfăşurarea reacţiei dintre fosfaţi şi acidul fosforic diferă considerabil de cea a reacţiei dintre fosfaţi şi acidul sulfuric, în primul rînd prin durata de solidificare a amestecului. Durata de solidificare a masei depinde în mare măsură de tipul fosfatului prelucrat, de cantitatea şi temperatura acidului folosit la atac. Timpul de solidificare se poate prelungi considerabil prin adaus de leşie lignosulfitică şi, de asemenea prin înlocuirea parţială a acidului fosforic prin acid sulfuric. A fost pusă la punct o tehnologie bazată pe aceste constatări, care a fost verificată la scară-pilot.

JUHAS, M., SOLTEZ, A., TEREN, J., NADVORNIK, R. şi HUTAR, E., Chem. Prûm., **28**, nr. 6, iun. 1978, p. 286—289.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Regenerarea acidului azotic din soluţiile de azotaţi. Utilizarea unor mari cantităţi de acid azotic în industria chimică face să fie deosebit de actuală problema valorificării soluţiilor de azotaţi. Într-o serie de industrii, utilizarea HNO_3 pentru atacul materiilor prime minerale atrage după sine necesitatea regenerării HNO_3, în vederea închiderii ciclului tehnologic. Autorii au cercetat experimental regenerarea HNO_3 din soluţii de azotat de aluminiu, ajungînd la un randament de regenerare de peste 92%.

STÎRIN, I. E. şi FEDOTOVA, E. F., J. Pricl. Him., **51**, nr. 7, iul. 1978 p. 1477—1481.

Studiu preliminar cu privire la influenţa unor cromofori într-un nou prepraat vitros pentru ceramice industriale. A fost preparat un nou material vitros pentru acoperiri, cu compoziţia de amestec: 30,26% SiO_2, 7,59% KNO_3, 17,20% Pb_3O_4, 10,04% $CaCO_3$, 3,05% ZnO, 12,42% H_3BO_3, 19,44% $Si_2Al_2O_7 \cdot 2H_2O$. În această sticlă au fost inglobaţi diferiţi oxizi cromofori: 2,5% Cr_2O_3, 2,0% Mn_2O_3, 3,5% Fe_2O_3, 1,5% CoO, 0,8% NiO, 3,5% CuO. A fost urmărită comportarea cationilor respectivi în corelaţie cu o cristalizare parţială observată la materialul vitros. S-a constatat că analiza termică a sticlei cu cromofori este diferită de cea a sticlei iniţiale, în condiţii similare. Rezultatele obţinute prin analiza cu difracţie de raze X indică că aceste diferenţe pot fi atribuite în cea mai mare parte unei restructurări a reţelei cristaline. Cristalinitatea sticlei cu cromofori pare să fie determinată de influenţa cationilor exercitată pe sticla de bază, respectiv de existenţa orbitalilor *d* în fiecare din cationi din cromofori. Această comportare se observă cel mai bine la mangan, care trece în cursul tratamentului chimic de la starea de oxidare +3, cu configuraţia electronică $3d^4$, la starea de oxidare +2, cu configuraţia electronică $3d^5$.

KRAJEWSKI, A. şi MONGIORGI, R., Chim. Ind. (Milano), **60**, nr. 4. apr. 1978, p. 303—307.

Progrese tehnologice în procesul Claus. 1. Studii asupra mecanismului de reacţie. În procesul Claus, cel mai răspîndit pentru recuperarea sulfului din gaze acide care conţin H_2S, au loc două tipuri de reacţii: a) reacţia Claus şi b) reacţii secundare care duc la formarea de COS şi CS_2. Pentru reacţia Claus este prezentat un model cinetic, care a fost verificat pe o instalaţie şi care a permis corelarea conversiei cu timpul şi temperatura de reacţie. Deşi pentru formarea de COS şi CS_2 lipsesc date cinetice precise, datorită complexităţii reacţiilor, s-a elaborat de asemenea un model cinetic, care conduce la rezultate compatibile cu datele de operare industrială. Sînt discutate şi unele interferenţe cauzate de prezenţa amoniacului în gazele prelucrate de o instalaţie Claus.

GRANCHER, P., Hydrocarbon Processing, **57**, nr. 7, iul. 1978, p. 155—160.

Influenţa unor adaosuri asupra procesului de electrosinteză a peroxoboratului de potasiu. S-a cercetat influenţa adaosurilor de azotaţi şi halogenuri a metalelor alcaline, precum şi de acid salicilic, acid oxalic şi antifibrină asupra procesului de obţinere a peroxoboratului de potasiu. Electroliza s-a efectuat în soluţii 5M de K_2CO_3, saturată cu tetraborat de potasiu, la o densitate de curent de 1 A/cm², durată de 3 ore şi temperatură de —5°C. Adausurile s-au introdus în cantitatea de 0,1 mol/l, cu excepţia acidului salicilic şi a antifibrinei, introduse în cantitatea de 0,01 mol/l. S-a stabilit că azotaţii, fluorurile şi clorurile metalelor alcaline stabilizează procesul de descompunere al compusului peroxidic, iar bromurile şi iodurile măresc viteza procesului de descompunere catalitică.

TOROPŢEVA, N. T., HOMUTOV, N. E. şi ROJNOVA, T. E., Izv. VUZ, Himia i Him. Tehnol. **21**, nr. 7, iul. 1978, p. 940—946.

Intensificarea tehnologiei prin dezagregare cu adaosuri la Fabrica de alumină din Ajka. Cheltuielile de producţie la aplicarea tehnologiei Bayer depind în mare măsură de pierderile de NaOH. În vederea reducerii pierderilor de hidroxid de sodiu, autorii au elaborat o tehnologie de dezagregare cu adaosuri, utilizînd adaosuri de CaO + Na_2SO_4. Prin introducerea acestei tehnologii, în cazul adăugării a 3% CaO raportat la bauxita uscată, pierderile de NaOH legat pot fi micşorate cu 10—12%. Dacă în acelaşi timp se măreşte conţinutul de Na_2SO_4 al leşiei de dezagregare

la 3—5 g/l, pierderile de NaOH pot fi reduse cu încă 5—7%. Alte avantaje ale procedeului provin de la faptul că, datorită transformării goethit-hematit, viteza de sedimentare a nămolului roşu creşte cu circa 20% şi se obţine un nămol roşu mai uşor lavabil, astfel încît pierderile de hidroxid de sodiu dizolvat se micşorează şi ele.

SOLYMÁR, K., ZÖLDI, J. şi TÓTH, B., Magy. Kém. Lapja, 33, nr. 6, iun. 1978, p. 283—286.

CHIMIE ORGANICĂ

Codimerizarea stirenului cu butadienă cu un catalizator tricomponent format dintr-o sare de paladiu, un acid Lewis şi o fosfină ternară. Dimerizările şi codimerizările olefinelor catalizate de complecşi organo-metalici au atras atenţia în ultimul timp din cauza utilităţii produselor de reacţie şi noutăţii tipului de reacţie. În cadrul cercetărilor efectuate cu un sistem catalitic tricomponent, alcătuit dintr-o sare de paladiu, un acid Lewis şi o fosfină terţiară, autorii au codimerizat stirenul cu butadiena. Drept sistem catalitic, ei au folosit săruri de paladiu (II), ca $(-C_3H_5PdCl)_2$, $(PdCl_2.C_6H_5CH=CH_2)$ şi $Pd(acac)_2$, acizi Lewis ca BF_3 şi $AlCl_3$ iar ca fosfine terţiare, Ph_3P şi Bu_3P. Ca produs principal al reacţiei rezultă 1-fenil-1,4-hexadienă, împreună cu codimeri ramificaţi, în raport variabil în funcţie de raportul iniţial stiren/butadienă. Se propune un mecanism de reacţie pentru codimerizarea stirenului cu butadienă, mecanism care include formarea de hidrură de paladiu ca specie activă a sistemului catalitic.

ITO, T. şi TAKAMI, Y., Bull. Chem. Soc. Jpn., 51, nr. 4, apr. 1978, p. 1220—1224.

Obţinerea α-feniletil-hidroperoxidului pe cale fotochimică. Utilizînd oxidarea fotochimică a etilbenzenului sensibilizat cu antrachinonă, autorii au preparat hidroperoxid de α-feniletil cu o selectivitate de 95% şi au studiat cinetica reacţiei. S-a stabilit că, parametrii optimi de transformare în hidroperoxid sînt următorii: $T = 90—100°C$; $(I_0—I)/I_0 \leqslant 0{,}1$, unde I se referă la intensitatea luminii, iar concentraţia etilbenzenului = 7,4 moli. Soluţia de hidroperoxid în etilbenzen astfel obţinută poate fi folosită direct la producerea oxidului de propenă, cu un randament de 58%. Această valoare este similară celor obţinute folosind hidroperoxizi preparaţi prin oxidare termică şi purificată ulterior după metode speciale.

MÓGER, G. şi GAL, D., Magy. Kém. Lapja, 33, nr. 4, apr. 1978, p. 174—179.

Structura, configuraţia absolută şi proprietăţile electrochimice ale *trist*-(N-metilformotiohidroxamato)Fe(III)-lui, un chelat antibacterial şi un siderocrom potenţial. Produsul din titlu, care a fost izolat anterior din bacterii, dovedindu-se că posedă activitate antibacterială, a fost sintetizat chimic. Structura moleculară are un aranjament *cis* (facial) al liganzilor bidentaţi asimetrici (S,O) (Fe-S 2,441(l) Å, Fe-O 2,010(l)Å), după cum o impune simetria moleculară C_3 cristalografică. (caracteristici cristalografice: $C_6H_{12}N_3O_3S_3Fe$ romboedric grupul spaţial R 3, a 7,094(2)Å, α102,00(1)°, Z 1.) Complexul a fost separat spontan în enantiomeri la cristalizare, iar configuraţia absolută în cristalul studiat a fost stabilită prin metoda dispersiei anomale. Determinările magnetice r.e.s. (rezonanţă de spin electronic) şi Mössbauer sînt compatibile cu un complex octaedric distorsionat al Fe^{III} cu spin ridicat (high spin). Au fost efectuate studii voltametrice ciclice în acetonă ale compusului din titlu şi ale unor tiohidroxamaţi de Fe^{III} înrudiţi. La chelatul N-metilformotiohidroxamat s-a observat o undă de reducere reversibilă Fe^{III}/Fe^{II}, spre deosebire de reducerea ireversibilă a tris(benzohidroxamato) Fe^{III}, un complex înrudit, conţinînd un chelat (0,0). Chelatul tris(benzohidroxamat), $Fe(PhC(S)NH(O)_3$, care posedă un azot nealchilat, prezintă de asemenea o undă de reducere ireversibilă.

MURRAY, K. S., NEWMAN, P. J., GATEHOUSE, B. M. şi TAYLOR, D., Aust. I. Chem. 31, nr. 5, mai 1978, p. 983—992.

Pentasulfura de fosfor — un reactiv blînd, selectiv pentru reducerea sulfoxizilor la sulfuri. În articol se arată că pentasulfura de fosfor (P_4S_{10}) este un reactiv blînd şi eficace pentru reducerea sulfoxizilor la sulfuri şi că această transformare poate fi realizată în mod selectiv, în prezenţa altor grupe reactive, cum sînt cetonale, esterii, amidele, nitroderivaţii, derivaţii halogenaţi. Pentasulfura de fosfor pare să fie de asemenea un reactiv promiţător pentru reducerea selenoxizilor, dar este ineficace la reducerea sulfonelor, sulfinaţilor sau sulfiţilor. Datele mecanistice prezentate indică că reacţia de reducere a sulfoxizilor cu P_4S_{10} are loc probabil printr-un intermediar (gen Wittig) cu patru centri sau o stare intermediară.

STILL, W. J., HASAN, S. K. şi TURNBULL, K., Can. J. Chem., 56, nr. 10, 15 mai 1978, p. 1423—1428.

Chimismul N,N'-dimetilformamidinei. I. Formarea din metilamidură de potasiu şi stabilitatea termică. S-a studiat, în funcţie de concentraţia metilamidurii de potasiu (MAP), la 60°C, descompunerea termică a soluţiilor de MAP în metilamină, ducînd la formarea sării de potasiu (DMFAP) a N,N'-dimetilformamidinei (DMFA). În timp ce soluţiile concentrate furnizează curbe normale de ordinul pseudo-unu (analiza prin spectrofotometrie în ulrtaviolet-vizibil), soluţiile diluate ($<0{,}05$ moli$\cdot l^{-1}$ MAP) arată o creştere spre o nouă viteză după circa 20 ore de reacţie. Se discută mecanismul acestei noi sinteze de sare de amidină prin prisma unei eliminări de ß-hidrură din perechea de ioni de MAP, această eliminare fiind determinantă pentru viteza de reacţie. Creşterea relativ rapidă a vitezei în funcţie de timp la concentraţii mici poate proveni de la o acumulare lentă de unu sau mai mulţi intermediari. Dependenţa inversă rezultantă a k_{obs} de concentraţia MAP este legată probabil de fenomenul de asociaţie a perechilor de ioni dimeri. Prin această reacţie s-a putut obţine DMFA pură şi s-a evaluat stabilitatea ei termică. DMFA se descompune peste 100°C, dînd bis-N-(N'-metilmetilenimino)metilamină şi metilamină; se arată că seria de echilibre implicate este reversibilă.

HALLIDAY, I. D., SYMONS, E. A. şi BONNETT, I. D., Can. I. Chem., 56, nr. 11, 1 iun., 1978, p. 1455—1462.

Pterine. 3. Metilarea 6-metil-5, 6, 7, 8-tetrahidropterinei, N-5-demetilarea clorhidratului clorurii de 1, 3, 5, 6-tetrametil-5, 6, 7, 8-tetrahidropteriniu şi schimbul grupei metilice 5 din 5,6-dimetil- 5, 6, 7, 8-tetrahidropterină. 6-Metil-5, 6, 7, 8-tetrahidropterina (1) este o coenzimă nenaturală pentru unele sisteme enzimatice de mono-oxigenază. Metilarea acestui compus în prezenţa hidroxidului de sodiu furnizează clorura de 1, 3, 6-trimetil-6, 5, 7, 8-tetrahidropteriniu (3), care poate fi metilată mai departe pentru a da clorura de 1, 3, 5, 6-tetrametil-5, 6, 7, 8-tetrahidropteriniu (4). Demetilarea acestei din urmă sări a avut loc pe o coloană de Dowex 50 W/amoniac apos 3 n, cu scindarea grupei metilice 5, rezultînd sarea (3). Structurile acestor săruri au fost deduse prin studiul unor alchilări similare de 1,6—dimetil-, 3,6-dimetil- (6), 5,6-dimetil- (15), 6,8-dimetil-, 1, 5, 6,-trimetil- şi 3, 5, 6-trimetil-5, 6, 7, 8-tetrahidropterină (7) autentică şi de 6-metil-2-metilamino-5, 6, 7, 8-tetrahidropterin-4(3H)-onă (10). Metilarea 5,6-dimetil-5, 6, 7, 8-tetrahidropterinei (15) cu iodură de trideuterometil în prezenţă de alcalii a furnizat sarea de tetrametilpteriniu (4), în care a avut loc, într-o măsură considerabilă, schimbul grupei metilice 5 cu o grupă de trideuterometil. Sărurile de pteriniu (3) şi (4) sînt considerabil mai stabile la oxidarea cu aerul decît 6-metil-, 1,6-, 3,6-. 5,6-., 6,7-, 6,8-dimetil- şi 1, 5, 6- trimetil-5, 6, 7, 8-tetrahidropterinele. Pierderea grupei metilice din poziţia 5 din sarea (4) şi schimbul grupei metilice 5 din 5,6-dimetilpterină (15) a permis sugerarea unui mecanism de transfer enzimatic al grupei metilice 5 din acidul 5-metil-5, 6, 7, 8-tetrahidrofolic în metilările biologice.

ARMAREGO, W. L. F. şi SCHOU, H., Aust. J. Chem. 31, nr. 5, mai, 1978, p. 1081—1094.

Polimerizarea sub presiune a 1-fluor-2, 2-dicloretilenei. Este descrisă polimerizarea în bloc a 1-fluor-2,2-dicloretilenei, cu iniţiator Percadox y 16, la 13 000 atm şi 20 şi 40°C. Pentru examinarea principalelor caracteristice fizico-chimice ale polimerului au fost stabilite spectrele r.m.n., masele moleculare şi distribuţia maselor moleculare. S-a constatat că viteza de polimerizare şi masa moleculară a polimerului creşte cu presiunea. Din spectrele r.m.n. se deduce că în polimer, unităţile monomerice au o distribuţie la întîmplare.

GAMBARETTO, G., GUARISE, G. şi SCIPIONI, A., Chim. Ind. (Milano), **60**, nr. 4, apr. 1978, p. 308—311.

MEDICAMENTE

Sintezele şi relaţia structură-activitate ale unor 6-aril-4H-s-triazolo [3,4] catieno [2,3 e] [1,4] diazepine. În ultimii zece ani au fost efectuate numeroase studii asupra unor 1,4-benzodiazepine. În cadrul cercetărilor cu privire la tienodiazepine, autorii s-au ocupat cu prepararea şi aprecierea farmacologică a s-triazolo [3,4]tieno[2,3-e][1,4] diazepine. Sînt arătate căile de sinteze ale unor asemenea compuşi şi randamentele obţinute. De asemenea sînt discutate activitatea faţă de antipentilentetrazol, antagonismul faţă de comportarea agresivă şi corelaţiile dintre structură şi activitate. Unii din compuşii sintetizaţi sînt mai activi decît diazepamul.

TAHARA, T., ARAKI, K., SHIROKI, M., MATSUO, H. şi MUNAKATA, T. Arzneim.-Forsch./Drug Res., **28(II)**, nr. 7, iul. 1978, p. 1153—1158.

Compoziţia chimică şi stabilitatea bacilomicinei S. Bacilomicina S este un antibiotic cu acţiune antifungică, izolat din filtratul de culturi de Bacillus subtilis. În articol sînt descrise izolarea şi purificarea antibioticului în vederea studierii compoziţiei şi stabilităţii sale. Au fost determinate conţinuturile de proteine şi, în special, de triptofan şi de tirosină. De asemenea au fost identificaţi acizii graşi obţinuţi într-un hidrolizat de bacilomicină. Din analizele calitative şi cantitative efectuate, rezultă că bacilomicina S este alcătuită din 83,6 g/100 g proteine şi 16g/100 g acizi graşi. În continuare, bacilomicina S a fost tratată la 37°C cu soluţii de hidroxid de sodiu, la *p*H constant. Din cercetarea activităţii antifugice a produselor de reacţie rezultă că bacilomicina S este stabilă la *p*H fiziologic şi că activitatea antifugică se găseşte în molecula intactă.

ESTERHUIZEN, B. şi v.d. MERWE, K. J., Arzneim.-Forsch-/Drug Res., **28,(II)**, nr. 7, iul. 1978, p. 1067—1069.

Proprietăţi fizico-chimice ale unor metaboliţi activi ai izoxazolinpenicilinelor deduse din comportarea lor cromatografică. Este cunoscut faptul că penicilinele pot fi transformate în metaboliţi activi atunci cînd trec prin organism. Recent. s-a constatat că şi izoxazolilpenicilinele pot suferi transformări similare. Autorul, folosindu-se de metoda cromatografică în strat subţire şi cu „faza inversă", a studiat unele aspecte legate de natura unor asemenea metaboliţi. El a constatat că metaboliţii de oxacilină, cloxacilină şi dicloxacilină manifestă o creştere fracţională a hidrofilicităţii, pe cînd metabolitul de flucloxacilină manifestă numai o foarte slabă hidrofilicitate. Pe baza relaţiei dintre parametrul de hidrofobicitate, dependent de energia liberă, şi structura moleculară a metaboliţilor se deduce că transformarea pe cale biologică a izoxazolilpenicilinelor se produce prin aceleaşi modificări de molecule la oxacilină, cloxacilină şi dicloxacilină, pe cînd la flucoxacilină, metabolizarea are loc pe altă cale. Un parametru important care determină efectul terapeutic al penicilinelor este măsura în care ele sînt legate de proteine. Se consideră că numai fracţiunea liberă este eficientă din punct de vedere farmacologic.

THIJSSEN, H. H. W., Arzneim.-Forsch./Drug Res., **28(II)**, nr. 7, iul. 1978, p. 1065—1067.

Anestezicele şi legătura de hidrogen. Un studiu semicantitativ în i.r. la temperatura camerei. S-a demonstrat în laboratorul autorilor, că anestezicele halogenate împiedică formarea legăturilor de hidrogen de tipul O—H—O, N—H—N şi N—H—O=C<. Autorii au efectuat în continuare un studiu prin spectroscopie în i.r. pentru a vedea dacă există vreo relaţie între această proprietate şi puterea anestezică a acestor compuşi. În acest scop s-a făcut uz de intensităţile relative ale benzilor de i.r. libere şi asociate (prin legătură de hidrogen) în sisteme-model, măsurînd aceste intensităţi în prezenţa şi în absenţa anestezicelor. Banda care a permis efectuarea acestei lucrări este o combinaţie a vibraţiei de valenţă şi a vibraţiei de deformare a grupei OH sau NH. Într-adevăr, această bandă posedă un raport liber: asociat favorabil măsurătorilor la temperatura ambiantă. S-a găsit o relaţie semicantitativă. Se discută importanţa acesteia pentru teoriile anesteziei.

TRUDEAU, G., COLE, K. C., MASSUDA, R. şi SANDORFY, C., Can. J. Chem., **56**, nr. 12, iun. 1978, p. 1681—1686.

Importanţa sintezelor totale de steroizi în industria farmaceutică. Analizînd însemnătatea sintezelor totale de steroizi pentru industria farmaceutică, se apreciază că, dintre aceste sinteze, metoda Smith-Torgov poate fi utilizată în mod economic pentru fabricarea derivaţilor de oestronă şi a 19-norsteroizilor. Sintezele totale de androstan şi pregnan sînt la ora actuală mai costisitoare decît semisintezele care pornesc de la materii prime naturale. Exemplele, care ilustrează sinteza steroizilor modificaţi, respectiv a steroizilor conţinînd eteroatomi în scheletul de steroid, demonstrează excelentele performanţe ale procedeului Smith-Torgov. În cursul realizării sintezei totale a steroizilor, autorul şi colaboratorii săi au pus la punct un procedeu independent pentru obţinerea norgestrolului cu proprietăţi anticoncepţionale, produs comercializat sub denumirea de Ovidon(R).

TOLDY, L., Magy. Kém. Lapja, **33**, nr. 4, apr. 1978, p. 157—169.

LACURI ŞI VOPSELE

Aparat pentru determinarea stabilităţii la sterilizarea lacurilor pentru cutii de conserve. Pentru a se putea efectua o evaluare comparativă a unor lacuri pentru cutii de conserve, pe bază de răşini epoxi-fenolice, a fost necesară stabilirea unei metode pentru determinarea stabilităţii la sterilizare. Există o metodă subiectivă care însă dă rezultate numai în mîna unui experimentator cu multă experienţă. Pentru a se înlătura incovenientele acestei metode, a fost construit un aparat care permite determinarea stabilităţii la sterilizare a lacurilor pentru cutii de conserve. Rezultatele se obţin rapid şi sînt reproductibile. Se prezintă descrierea aparatului şi rezultatele obţinute, în comparaţie cu cele obţinute prin metoda vizuală.

PAUL, D. M., VENSELAAR, H. C. J. şi SKETCHLEY, J. M., Farbe Lack, **84**, nr. 6, iun. 1978, p. 387—388.

Aderenţa dintre polimeri. Polimerii depuşi sub formă de topitură sau soluţie au tensiuni superficiale diferite în funcţie de tensiunea superficială a substratului pe care trec din starea lichidă în stare solidă. Ca urmare este dificilă identificarea unei corelaţii între tensiunile superficiale, respectiv tensiunile interfaciale ale componentelor şi aderenţa rezultată. În articol se arată că aderenţa dintre polimer ca aderent şi un substrat nu depinde numai de tensiunea superficială a acestuia; o influenţă importantă revine şi solventului în care este dizolvat aderentul. Discuţiile sînt duse pe exemplul polistirenului ca substrat. În acest exemplu, tensiunile superficiale ale substratului şi aderentului nu au o influenţă semnificativă asupra aderenţei deoarece ca parametru a fost variat numai solventul. La polimeri ca substrat şi aderent, tensiunile superficiale au numai un rol secundar deoarece influenţa solventului asupra aderenţei, condiţionată de pătrunderea substanţelor polimere, este prea mare.

BAGDA, E., Farbe Lack **84**, nr. 6, iun. 1978, p. 403—404.

INDUSTRIE ORGANICĂ

O nouă tehnologie pentru obținerea fenilacetonitrilului. A fost pusă la punct și verificată la scară semiindustrială o nouă tehnologie pentru obținerea fenilacetonitrilului pe bază de clorură de benzil. Datorită eliminării din proces a solventului și a efectuării reacției într-un sistem bifazic, în prezența unui catalizator de transport interfazic, a fost mărit randamentul procesului pînă la 85% și s-a redus considerabil cantitatea de cianuri din apele reziduale, s-a micșorat costul producției și s-a simplificat construcția instalației.

MAKOSZA, M., CIÉSLAK, M., GROCHWSKI, M., GREMBOWICZ, A. și ANIOL, D., Przem. Chem., **57**, nr. 6, iun. 1978, p. 299—302.

Piroliza deșeurilor organice. I. Activitatea umană atrage după sine generarea unor cantități vertiginos crescînde de deșeuri, iar în cadrul acestora, a unei fracțiuni crescînde de deșeuri organice; în consecință, apare tot mai stringentă necesitatea valorificării deșeurilor industriale, agricole și urbane, concomitent cu aducerea lor într-o stare inofensivă. La descompunerea termică a deșeurilor organice solide are loc formarea unor produse gazoase și lichide, precum și a unui reziduu cu un mare conținut de cărbune sau lipsit de cărbune, avînd puteri calorice diferite, în proporții felurite, depinzînd de temperatură și de mediul de combustie. Cantitățile substoichiometrice de aer sau oxigen utilizate în vederea compensării necesarului termic al pirolizei endoterme duc în general la creșterea randamentului în produse gazoase, la micșorarea puterii calorice și a randamentului în produse lichide, cît și la zgurificarea reziduurilor. Procedeele de piroliză par a fi, abstracție făcînd de stadiul lor încă insuficient pus la punct, din toate punctele de vedere mai avantajoase decît procedeele de incinerare a deșeurilor. În cadrul metodelor de piroliză, sub aspectul valorificării chimice este recomandabilă în primul rînd piroliza în gaz inert, iar pentru valorificarea energetică, piroliza oxidativă. Avînd în vedere dificultățile și cheltuielile crescînde ale depozitării deșeurilor, precum și creșterea prețurilor de materii prime și de energie, piroliza deșeurilor devine treptat un procedeu economic. Prin prelucrarea datelor din literatura de specialitate se poate constata că pentru piroliza deșeurilor organice se oferă aproximativ 30—35 tehnologii puse la punct sau concepții de prelucrare elaborate, dintre care 10—15 pot fi considerate ca fiind procedee apte de industrializare.

KERÉNYI, E., Magy. Kém. Lapja, **33**, nr. 6, iun. 1978, p. 298—304.

Piroliza propanului în reactor tubular turbulant. Autorii au efectuat experiențe de piroliză a propanului, la scară de micropilot de laborator, într-un reactor tubular în regim de curgere turbulentă, adecvat simulării condițiilor industriale de descompunere termică, cu luarea în considerație modificările de expansiune, de temperatură și de presiune în reactor. Pe baza acestor experiențe, au elaborat un model cinetic pentru calculul conversiei, al timpului efectiv de ședere și al parametrului de severitate. Examinînd distribuția produselor în funcție de gradul de conversie, respectiv de variabila de severitate, ei arată că randamentele produselor de reacție pot fi descrise prin curbe de tip caracteristic, care sînt invariante la temperatura de ieșire din reactor și la forma profilului de temperatură. Prin cuplarea modelului cinetic reprezentînd viteza brută de descompunere a propanului cu ecuațiile curbelor de randament, autorii au elaborat un model cinetico-matermatic, care se pretează la calculul distribuției produselor.

ILLÉS, V., SZALAI, O. și OTTÓ, A., Magy. Kém. Lapja, **33**, nr. 4. apr. 1978, p. 180—189.

Tiofenul și derivații săi. 2. Partea a doua a suitei de articole prezintă substanțele agrochimice, produse pentru scopuri veterinare, coloranți, substanțe aromatice etc., care se obțin pe cale industrială, pe bază de tiofen și derivați. Pentru substanțele agrochimice (fungicide, pesticide și erbicide) se redă formula chimică, denumirile științifică și comercială, domeniul de aplicare, limitele concentrației de întrebuințare. Dintre produsele necesare în medicina veterinară se descriu Pyrantelul și Morantelul. Sînt prezentate în același mod substanțele aromatice și aditivii pentru alimente, coloranți, produse fluorescente și polimeri.

FULLER, L. S., PRATT, J. W. și YATES, F. S.
* * * Manufact. Chem. Aerosol News, **49**, nr. 6, iun. 1978, p. 58.

PETROCHIMIE

Reducerea prin predistilarea consumului de energie în instalațiile de distilare a țițeiului. Instalația de distilare a țițeiului este una dintre instalațiile cu cel mai mare consum de energie dintr-o rafinărie. Dispunerea schimbătoarelor de căldură în scopul minimalizării necesarului de energie calorică este o problemă complexă. O recuperare eficientă a căldurii din fluxurile obținute în această instalație poate produce vaporizarea unei părți importante din țiței, parte care se obține pe la vîrful coloanei de predistilare (coloana „zero"). Pentru o instalație de distilare care prelucrează 42114 BPD cu 39,8° API la 52°F, numai prin schimb de căldură se atinge pentru alimentarea coloanei „zero", temperatura de 408°F și 25,9% vaporizat. Calculele efectuate sînt prezentate într-o schemă în care sînt menționate temperaturile și aportul caloric al fluxurilor implicate în schimbul de căldură, sarcina cuptoarelor, temperaturile din principalele puncte ale instalației etc.

HARBERT, W. D., Hydrocarbon Processing, **57**, nr. 7, iul. 1978, p. 123—125.

CHIMIE ANALITICĂ

O nouă metodă spectrofotometrică prin extracție pentru determinarea fosfatului. A fost elaborată o nouă metodă de extracție legată de spectrofotometrie pentru determinarea fosforului în urme, sub formă de ortofosfat. Metoda se bazează pe chimia acidului 12-wolframofosforic, $H_3PW_{12}O_{40}$ (AWF). În această metodă se transformă cantitativ ortofosfatul în AWF în soluție apoasă la un raport molar wolframat-fosfat $\geqslant 24$, la *p*H-uri cuprinse între 1,2 și 1,9, și temperaturi între 60 și 100°C. Se extrage apoi AWF cu alcool n-amilic și se măsoară absorbția la 267 nm. Legea lui Beer este respectată pînă la cel puțin 25 μg/ml P. Metoda este mai puțin susceptibilă la condiții de soluție și de interferențe cu diverse substanțe (în special As^V și Si^{VI}) decît metodele cu albastru de molibden larg întrebuințate și este competitivă în privința sensibilității, a preciziei și a exactității. Metoda cu AWF a fost aplicată cu succes pentru determinarea fosfatului într-un mare număr de probe conținînd fosfor, cum sînt apele naturale, minereurile și aliajele. Pe baza unor studii potențiometrice și spectrofotometrice se propune o schemă permițînd să se țină cont de heptaproticitatea observată la AWF.

SUBRAMANIAN, K. S. și CORSINI, A., Can. J. Chem., **56**, nr. 13, 1 iul. 1978, p. 1729—1738.

PROTECȚIA MUNCII

Acustica previzională, un instrument de luptă contra zgomotului. Una din măsurile cele mai importante de prevenire a zgomotului constă în reducerea lui chiar de la sursă. De aceea, este necesar ca încă la cumpărarea mașinilor, să se ceară constructorilor să furnizeze date privind puterea acustică a mașinilor determinată conform normelor în vigoare sau, eventual, nivelele sonore măsurate în 9 puncte. Reducerea zgomotului într-un atelier reclamă aplicarea simultană a mai multor măsuri complementare; astfel, numai tratamentul acustic al localului este eficace doar în cazul unei singure surse de zgomot; totuși, acest tratament este condiția necesară pentru utilizarea eficientă a ecranelor antizgomot. Cînd lucrările de insonorizare sînt încredințate unei întreprinderi specializate, aceasta trebuie

să garanteze anumite avantaje minime în diferite posturi de muncă; aceste avantaje exprimate în decibeli (dB) vor fi calculate din diferența dintre nivelele sonore măsurate înainte de lucrările de insonorizare și cele măsurate după, determinările fiind efectuate cu toate mașinile în funcțiune; lucrările vor avea la bază calcule previzionale similare sau echivalente celor prezentate în acest articol. În vederea stabilirii unei strategii de luptă contra zgomotului, pentru fiecare ramură de activitate suficient de omogenă, se vor defini: puterea acustică maximă a mașinilor; caracteristicile de absorbție minime ale localurilor și suprafețele minime ale planșeelor, ce trebuie rezervate diferitelor tipuri de mașini.

LEBLOND, H., HO. M. T. și BERNARD, M., Taravail Sécurité, nr. 5—6, mai-iun. 1978, p. 330—337.

APE REZIDUALE. POLUARE

Influența microelementelor asupra procesului de purificare cu nămol activ a apelor reziduale din producția caprolactamei. S-a stabilit că adăugarea unor cantități de 1—2 p.p.m. molibden în apele reziduale din producția caprolactamei, care conțin azotul predominant sub forma amoniacală și imidică, duce la stimularea dezvoltării bacteriilor aerobe, prezente în nămolul activ utilizat pentru purificare. Procesul de reducere a oxigenului crește cu 10—20%, de asemenea — reținerea azotului (cu circa 30%), iar molibdenul se acumulează în masa activă. În lumina cercetărilor, efectuate la scară industrială, a rezultat că molibdenul are un rol însemnat atît în procesul de reducere a ionului $N^{5+} \rightarrow N^{4+}$ în reacțiile de combinare bacterială a azotului, cît și în mediile în care azotul se găsește în formă redusă.

BARAN, K. și BARNAS-KONIECZNA, G., Przem. Chem., 57, nr. 6, iun. 1978, p. 305—307.

Aer curat prin optimizarea coșurilor. Înțelegerea corectă a funcției unui coș este de importanță decisivă pentru dezvoltările industriale. Considerentele efectuate de autori permit soluționarea a trei probleme fundamentale pentru oameni și economie: acceptarea de instalații industriale, care devine un proces simplu prin faptul că evaluarea dezvoltării instalației în ceea ce privește calitatea aerului poate fi stabilită pe bază de tabele; calitatea aerului este mult mai bună decît în alte cazuri; cheltuielile pentru luarea de măsuri de purificare sînt mai mici. Autorii prezintă ideile lor în cazul calculării unui coș optim la o instalație din care se emite SO_2, existente în Westfalia. Este prezentat un grafic pentru calcularea emisiei de SO_2 prin 6 635 coșuri cu înălțimi obișnuite și cu înălțimi optime. Se arată că în cel din urmă caz, scăderea emisiei este simțitoare. De asemenea sînt prezentate considerente comparative cu cheltuielile și rezultatele obținute cînd se efectuează o desulfurare a gazelor de coș.

BOTTENBRUCH, H. și KÄMMER, K., Chem. Ind. 30, nr. 8, aug. 1978, p. 453—455.

DIVERSE

Aspecte ale economicității la introducerea de materiale în construcția de instalații chimice. Încă din etapa inițială de proiectarea unei instalații chimice trebuie studiată problema folosirii de materiale pentru diferitele părți ale instalației. Pentru aceasta trebuie să se țină seamă de o serie de criterii, ca: posibilitatea de obținere a materialelor, experiențele dobîndite cu acestea, încercările de coroziune, durata, posibilități de reparare, costuri etc. Sînt analizați parametri care influențează costurile de procurare, aspecte legate de influențarea procedeului prin alegerea materialelor, aplicabilitatea limitată a unor materiale foarte valoroase, determinarea duratei prin alegerea materialelor, corelația dintre costurile de investiții totale și costurile de materiale etc.

WALTER, J. H. Chem. Ind., 30, nr. 8, aug. 1978, p. 445—448.

Chimia toxicologiei metilmercurului. Metilmercurul, $CH_3Hg(II)$, este una dintre cele mai toxice combinații ale mercurului, cauzînd degradarea ireversibilă a sistemului nervos central. Pe lîngă sursele existente de poluare cu metilmercur, s-au evidențiat și căile enzimatică și neenzimatică prin care unele microorganisme pot metila compușii anorganici cu Hg sau Hg metalic, în sedimentele acvatice. Manifestarea metilmercurului în sistemele biologice este strîns legată de proprietățile de coordonare ale acestui compus, care arată o tendință puternică spre formarea de complecși cu numărul de coordinație unu. Tabelar sînt menționate constantele de formare a unor complecși cu metilmercur, în sisteme biologice; se remarcă tendința preferențială a $CH_3Hg(II)$ de a forma complecși la grupele sulfhidril.

RABENSTEIN, D.L., J. Chem. Educ. 55, nr. 5, mai 1978, p. 292—296.

Prognoză privind dezvoltarea producției acidului fosforic de extracție. Datorită dezvoltării pe plan mondial a producției de îngrășăminte, conform prognozei, producția acidului fosforic de extracție, care se cifra în anul 1970 la 14 mil. t/an P_2O_5, va atinge în anul 1980 circa 30 mil. t/an P_2O_5. Din analiza bazei de materii prime rezultă că producția mondială de fosforite de diferite calități va fi, în anul 1978, de peste 150 mil. tone. Se prezintă o serie de date comparative cu privire la tehnologiile actuale, precum și considerații asupra valorificării deșeurilor și a produselor secundare.

KLIMEK, M., Chemik (R.P.P.), 31, nr. 6, iun. 1978, p. 175—178.

Probleme legate de creșterea producției clorului în lume și în R. P. Polonă. Se prezintă stadiul actual al producției clorului și principalele domenii de utilizare a acestuia. Creșterea mondială anuală a producției de clor a fost de circa 9,6 % în perioada 1960—1970 și a scăzut la 4—5% în perioada 1971—1975, în urma crizei generale din țările capitaliste. Pentru anul 1980 este prevăzută o producție mondială de minimum 30 mil. t Cl_2, legată în primul rînd de dezvoltarea producției de PVC. Se prezintă principalele tendințe în construcția celulelor de electroliză. Se dau o serie de date privind producția clorului în R. P. Polonă, care în anul 1980 va atinge circa 550 mii tone/an.

KRAWIEC, A., Chemik (R.P.P.), 31, nr. 5, mai 1978, p. 151—155.

recenzii

I. MELLAN: Industrial Solvents Handbook. **Manual de solvenţi industriali.** Ediţia a II-a. Ed. Noyes Data Corporation, Park Ridge, New Jersey, S.U.A., 1977, 567 pag.

Destinat în primul rînd industriei chimice, acest manual este util în egală măsură şi celorlalte domenii în care se utilizează solvenţi industriali. Datele principale asupra proprietăţilor fizice ale unui mare număr de solvenţi industriali şi asupra solubilităţii unei variate game de materiale în aceşti solvenţi sînt grupate în 975 de tabele selecţionate din literatura firmelor producătoare. Prezentarea solvenţilor este organizată după natura lor chimică, respectîndu-se clasificarea chimiei organice, ceea ce permite să se regăsească relativ uşor datele referitoare la solventul care interesează.

În capitolul „Solvenţi hidrocarbonaţi" se grupează pe parcursul a 135 de tabele alcanii şi izoalcanii pînă la C_{20}, ciclopentanul, ciclohexanul şi derivaţii lor mono- şi dialchilaţi, alchenele pînă la C_{14}, alcadienele şi cicloalchenele, benzenul şi unii derivaţi mono- şi dialchilaţi ai săi. Capitolul se încheie cu prezentarea caracteristicilor unor solvenţi terpenici comerciali, precum şi a unor solvenţi sau amestecuri de solvenţi hidrocarbonaţi comercializaţi de diverse firme americane.

Capitolul următor este dedicat derivaţilor halogenaţi ai hidrocarburilor, categorie de solvenţi deosebit de importantă. Sînt prezentate caracteristicile derivaţilor fluoroclorurati, fluorobromuraţi, sau clorofluorobromuraţi ai metanului şi etanului cunoscuţi sub denumirea generală de freoni, derivaţilor fluoruraţi ai mono- şi dialchilbenzenilor, ai acetonei, alcoolului izopropilic, acidului acetic etc. Urmează solvenţii cloruraţi printre care derivaţii mono- şi policloruraţi ai alcanilor, ai benzenului şi alchilbenzenilor, unele cloruri acide din seria saturată şi aromatică, alcooli şi eteri cloruraţi, precum şi derivaţii cloruraţi ai etilenei. Se continuă cu date despre mono- şi dibromoalcani, bromo-cloroalcani, bromuri de aril şi cîţiva derivaţi mono- şi diiduraţi ai alcanilor.

Capitolul „Nitroparafine" cuprinde date despre nitroalcanii inferiori, nitroalcooli şi cîţiva nitroalcani cloruraţi, iar capitolul „Compuşi organici ai sulfului" prezintă date despre sulfura de carbon, dimetilsulfoxid, sulfolani, 3-metilsulfolen, unii alchilmercaptani şi tioeteri. În capitolul „Alcooli monohidroxilici" sînt incluse tabele şi diagrame care redau caracteristicile alcoolilor saturaţi pînă la C_{20}, ale amestecurilor azeotrope binare şi ternare formate de aceştia cu solvenţi din alte clase, un loc important fiind rezervat proprietăţilor soluţiilor apoase ale alcoolilor saturaţi inferiori. Sînt cuprinse de asemenea date despre alcooli mono- şi polinesaturaţi, alcoolul furfurilic şi tetrahidrofurfurilic, precum şi alcooli terpenici, fiind redată şi solubilitatea unor materiale în aceştia.

Alcoolii polihidroxilici sînt trataţi într-un capitol separat, care cuprinde date despre alcandioli pînă la C_6, cîţiva dioli derivaţi de la alchene şi alchine, de la izoalcani, 1,4-ciclohexandimetanolul, *p*-xililenglicolul, glicerina, hexantriolul-1, 2, 6 şi sorbitolul, precum şi unii polioli aliciclici. Deosebit de utile sînt datele amănunţite referitoare la proprietăţile fizice ale soluţiilor apoase ale glicolilor inferiori care au multiple aplicaţii în tehnică.

Capitolul „Fenoli" cuprinde date despre principalele proprietăţi fizice ale fenolului şi amestecurilor sale azeotrope binare, despre alchil- şi polialchilfenoli, caracteristicile crezolilor, xilenolilor şi acizilor crezilici comerciali. În capitolul „Aldehide" sînt prezentate date amănunţite despre proprietăţile furfurolului şi calităţile sale de solvent: solubilitatea acizilor organici, a unor substanţe anorganice, a răşinilor termoplastice etc. Alte cîteva tabele prezintă constantele fizice principale ale aldehidei tereftalice şi ale unor aldehide alifatice. Capitolul „Eteri" cuprinde date despre proprietăţile fizice principale şi unele utilizări ale diferitelor tipuri de eteri, precum dialchileterii, alchilvinileterii, alchilarileterii, monoclormetilalchileteri, alchilenoxizi, eteri ciclici ca dioxanul, dihidropiranul, furanul, tetrahidrofuranul şi eteri aromatici ca difenileterul, dibenzileterul etc.

Urmează un capitol rezervat glicoleterilor, cuprinzînd caracteristicile, domeniile de utilizare şi principalele constante fizice pentru numeroşi mono- şi dialchilieteri ai etilenglicolului, di-, tri- şi tetraetilenglicolului, monoalchileterii propilen-, dipropilen- şi tripropilenglicolului, la care se adaugă cîţiva vinil- şi divinileteri ai glicolilor. O serie de diagrame prezintă comparativ proprietăţi importante ale glicoleterilor ca temperaturile de îngheţare, viscozităţile, tensiunile de vapori şi higroscopicitatea soluţiilor lor apoase, solubilitatea în glicoleteri a unor solvenţi, uleiuri, grăsimi, răşini sintetice şi naturale etc. Urmează date ample despre polietilenglicoli şi polipropilenglicoli, incluzînd clasificarea, denumirile comerciale, solubilitatea unor substanţe şi materiale, medicamente, răşini, celuloză etc. În încheiere sînt prezentate date sumare despre mono- şi dialchileterii glicerinei.

În capitolul rezervat cetonelor sînt cuprinse date despre utilizările acestora ca solvenţi şi principalele proprietăţi fizice ale unor metilalchilcetone, etilalchilcetone, dialchilcetone, cicloalcanone etc. Sînt incluse de asemenea o serie de tabele şi diagrame care cuprind date de mare importanţă în practica utilizării acestor solvenţi: solubilitatea unor răşini şi polimeri, vitezele de evaporare, greutăţile specifice, tensiunile de vapori etc. Capitolul rezervat acizilor organici cuprinde date despre caracteristicile şi utilizările principale ale acizilor carboxilici inferiori, acidul lactic şi gluconic. Cîteva diagrame şi tabele prezintă tensiunile de vapori ale unor acizi organici şi anhidridelor lor, compoziţia în acizi graşi a diferitelor grăsimi şi uleiuri naturale, specificaţii despre caracteristicile unor acizi graşi sintetici comercializaţi de diferite firme.

Capitolul „Amine" redă principalele utilizări, constantele fizice, solubilităţile şi amestecurile azeotrope ale mono-, di- şi trialchilaminelor, unele cicloalchilamine şi *t*-alchilamine, amine alifatice cu masă moleculară mare, alchilendiaminele, alcanolaminele, alchilalcanolaminele şi glicoleteraminele, cîteva amine aromatice, ca: anilina, alchilanilinele, N-alchil- şi N,N-dialchilanilinele. Tot în acest capitol sînt cuprinse date despre etilenimină şi propilenimină, cîteva amide ca formamida, dimetilformamida, dimetilacetamida, 1-formilpiperidina şi, de asemenea, cîţiva nitrili (acetonitril, butironitril, lactonitril etc.) şi unii compuşi heterociclici precum pirolul, N-metilpirolidona, piridina, picolinele, morfolina, 2-metilpiperazina şi 1, 2, 4-trimetilpiperazina.

În continuare capitolul „Esteri" cuprinde principalele date despre utilizările şi proprietăţile fizice ale unor formiaţi de alchil, acetaţi de alchil şi cicloalchil ai etilenglicolului şi dietilenglicolului, propionaţii, butiraţii şi izobutiraţii de alchil, esteri ai acizilor graşi superiori şi amestecuri de esteri ai acestora comercializate de unele firme specializate. Sînt incluse de asemenea date despre acrilaţii şi metacrilaţii de alchil, oxalaţi şi lactaţi de alchil, monoesteri ai etilenglicolului şi dietilenglicolului cu acizi graşi superiori, esteri ai polietilenglicolilor, glicerilmonoesterii şi poliglicerilesterii acizilor graşi, benzoaţii unor polioli, dietilcarbonatul şi dibutilftalatul. Alte cîteva tabele includ date despre alchilfosfaţi, trialchilfosfiţi, dialchilhidrogenfosfiţi, ortosilicatul de etil şi caracteristicile de solvenţi şi plastifianţi ale unor adipaţi, fumaraţi, maleaţi, ftalaţi şi sebacaţi de alchil.

Ultimul capitol reuneşte constantele fizice principale pentru diverşii solvenţi prezentaţi pe parcursul volumului.

Prin bogatul material pe care îl conţine, acest manual este de o certă valoare pentru toţi care folosesc solvenţii industriali, atît pentru specialiştii din cercetare cît şi pentru cei din producţie.

F. G. COCU

*** Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie. Blei. Teil A: Geschichtliches. Vorkommen. Lieferung 2a: Kosmochemie. Geochemie. Lieferung 2b: Magmatische Abfolge. **Tratatul Gmelin de chimie anorganică. Plumbul. Partea A: istoric, ocurenţe. Fascicola 2a: Cosmochimie. Geochimie. Fascicola 2b: Ciclul magmatic.** Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1977. Între volumele dedicate plumbului în cadrul tratatului Gmelin, secţiunea A2, care tratează răspîndirea acestui element în cosmos şi pe pămînt, se compune din

trei fascicole: A2a- descrie cosmochimia şi geochimia plumbului (abundenţă, răspîndire, minerale, ciclul geochimic, geochimia izotopilor plumbului); A2b- tratează ciclul magmatic al plumbului; A2c- apărut în 1975 — tratează prezenţa plumbului în roci sedimentare şi metamorfice, precum şi în hidrosferă şi atmosferă.

Fascicola A2a începe cu un capitol întitulat „Cosmochimie", care prezintă date despre abundenţa plumbului în sistemul solar, prezenţa sa în meteoriţi (distribuţie, tipuri de ocurenţe, compoziţie izotopică, plumb original şi plumb radiogen), în impactite şi tectite, precum şi prezenţa plumbului în roci lunare (pe baza datelor obţinute de misiunile APOLLO 11—17 şi LUNA 16 şi 20). Este analizat raportul uraniu: plumb, precum şi rapoartele dintre diferiţi izotopi ai plumbului, natura rocilor lunare cu plumb şi se discută originea plumbului şi comportarea sa în timpul evoluţiei lunei. Rapoartele izotopice în diferite clase de meteoriţi şi mostre lunare sînt folosite pentru a obţine informaţii despre vîrsta şi formarea pămîntului şi istoria formării lunei. Acelaşi lucru este valabil pentru impactite şi tectite, care s-au format, cel puţin parţial, tot prin procese cosmice.

În capitolul „Geochimie" se tratează despre ciclul geochimic al plumbului, cristalochimia mineralelor de plumb (coordinarea plumbului în minerale, tipuri de ocurenţe, conţinutul în plumb al diferitelor minerale şi roci); geochimia izotopică (caracterul geochimic şi abundenţa izotopilor de plumb, evoluţia plumbului în procesele geochimice). Este descrisă structura mineralelor de plumb şi se dă un tabel cu conţinutul în plumb a 297 minerale.

Compoziţia izotopică este utilizată pentru a explora dezvoltarea geologică a pămîntului şi se acordă o deosebită atenţie evoluţiei de la plumbul original la plumbul găsit astăzi în minereuri şi roci.

Capitolul „Ciclul geochimic" descrie comportarea plumbului la data formării pămîntului şi procesele ulterioare din timpul formării scoarţei.

Fascicola A2b tratează ciclul magmatic şi conţine capitole despre fazele ortomagmatice, pegmatite, pneumatolite, faze hidrotermale şi vulcanismul recent. Se discută datele din literatură despre originea plumbului în magme şi depozite de minereuri magmatice. Compoziţia izotopică a plumbului în aceste roci este utilizată din nou pentru lămurirea originii sale. Sînt prezentate diferite aspecte ale prezenţei plumbului în pegmatite şi pneumatolite (tipuri de ocurenţe, originea şi transportul plumbului). Se discută originea plumbului din fazele hidrotermale şi relaţia dintre mineralizarea cu plumb şi magmă, transportul plumbului în soluţii hidrotermale, depunerea plumbului din surse hidrotermale şi alte aspecte. Plumbul fiind un element tipic al exhalaţiilor vulcanice, este tratată originea plumbului în fumarole vulcanice şi se discută datele despre radioactivitatea ridicată a produselor din fumarole şi cauzele sale.

Volumele recenzate aici depăşesc sfera de preocupări a chimistului şi prezintă interes mai ales pentru geologi şi geochimişti.

Este demn de menţionat că sînt citate şi date publicate de autori români.

Prin apariţia acestor două volume, tratarea plumbului şi a combinaţiilor sale anorganice în cadrul colecţiei Gmelin s-a încheiat, cuprinzînd 10 volume: A1—A4 (istoric, cosmochimie, geochimie, minerale); B1—B2 (proprietăţile plumbului metalic); C1—C4 (metalurgia şi combinaţiile plumbului). Toate cele 10 volume au apărut între 1969 şi 1977. Urmează să fie abordate combinaţiile metalorganice ale plumbului, care încă nu au fost tratate şi care vor necesita de asemenea mai multe volume.

I. HAIDUC

W. STRUBE: Der historische Weg der Chemie. Von der Urzeit bis zur industriellen Revolution. 2. durchgesehene Auflage. **Drumul istoric al chimiei. De la origini pînă la revoluţia industrială.** Ediţia a doua revăzută. Ed. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie. Leipzig, 1978, 195 pag.

Volumul reprezintă o istorie a chimiei din cele mai vechi timpuri şi pînă la mijlocul secolului al XIX-lea.

În partea introductivă se discută probleme legate de stadiul actual al chimiei deşi se face un istoric al chimiei, analizîndu-se interdependenţele chimie — civilizaţie şi chimie — producţie, importanţa chimiei şi modul cum a evoluat .

Urmează două capitole în care se discută istoria chimiei înaintea erei noastre. În primul dintre ele este prezentată practica chimică bazată pe transformări ale materiei fie sub influenţa focului, în special obţinerea metalelor, fie transformări la rece care conduceau la obţinerea de coloranţi, cosmetice, produse farmaceutice şi otrăvuri. În cel de-al doilea capitol sînt discutate teoriile chimice apărute înaintea erei noastre de la Thales pînă la Platon şi apoi concepţia lui Aristotel. Capitolul despre alchimie începe cu întrebările „O epocă inutilă?" şi „Chimi sau fabricare de aur?". Sînt prezentate diferitele faze ale dezvoltării alchimiei, precum şi numeroasele descoperiri făcute în această epocă pînă la degenerarea alchimiei în faza sa finală.

În capitolul următor este prezentată dezvoltarea pînă la revoluţia industrială a diferitelor ramuri ale producţiei meşteşugăreşti avînd la bază procese chimice. Sînt discutate pe rînd: obţinerea prafului de puşcă, distilarea alcoolului, obţinerea diferitelor săruri minerale, obţinerea metalelor — în special metalurgia fierului cu trecerea la furnale şi utilizarea cocsului —, obţinerea sticlei şi porţelanului, industria hîrtiei şi a zahărului şi ajungînd în final pînă la procedeul Leblanc de obţinere a sodei.

Un capitol special este rezervat artei experimentale chimice. Sînt descrise mijloace de producţie specifice laboratorului de chimie din evul mediu pînă la revoluţia industrială. Se discută despre cuptoare, vase de laborator şi metode de lucru mergînd pînă la analiza cantitativă. Ultima parte a volumului prezintă teoriile chimice pînă la Lavoisier.

Volumul este bogat ilustrat cu scheme de instalaţii chimice din vechime, scene de lucru în diversele ramuri meşteşugăreşti utilizînd procese chimice, vase de laborator utilizate, ilustrări ale unor teorii chimice şi portrete ale unor personalităţi din istoria chimiei. Aceste ilustraţii nu se găsesc în text, ci sînt adunate în două grupe mari, ce totalizează 40 de pagini, una la mijlocul şi a doua la sfîrşitul volumului.

Textul este însoţit de 106 trimiteri bibliografice privind sursele de literatură care au stat la baza întocmirii lui şi 38 de trimiteri la alte tratate de istorie a chimiei pentru cei ce doresc să studieze mai amănunţit problemele din acest domeniu.

Cartea nu reprezintă un tratat propriuzis de istorie a chimiei şi datorită volumului restrîns se concentrează doar asupra acelor fapte deosebit de importante din istoria chimiei care au dus la progrese în acest domeniu.

Autorul arată în prima parte că nu vrea să confrunte pe cititor cu un număr infinit de amănunte, ci doreşte în primul rînd să-i stimuleze gîndirea istorică şi înţelegerea contextului istoric în care a avut loc dezvoltarea chimiei.

Volumul se adresează în acest fel nu numai studenţilor şi specialiştilor din domeniul chimiei, ci şi tuturor celor interesaţi de etapele istorice ale dezvoltării acestei ştiinţe, pentru înţelegerea mai bună a progresului chimiei în epoca modernă.

I. C. CIUREA

* * *

E 1446

Index alfabetic pe autori

A

Ababi, V. 7, p. 632; *8*, p. 722
Abrudean, M. 5, p. 420; *10*, p. 953
Airinei, A. 3, p. 201
Albrecht, B. 7, p. 626
Alexiu, E. 6, p. 509
Andonian, M. 6, p. 513; *8*, p. 713
Andruh, M. 5, p. 413
Anghelache, J. 5, p. 468
Anghelescu, D. 1, p. 63
Antonescu, I. 10, p. 963; *11*, p. 1051
Apostolescu, M. 11, p. 1077
Ardelean, I. 4, p. 305
Armeanu, V. 3, p. 257; *5*, p. 459; *9*, p. 867
Axente, D. 5, p. 420; *10*; p. 953

B

Babeş Dornea, E. 6, p. 539
Badea, Fl. 6, p. 524
Badea, L. 5, p. 427; *9*, p. 841; *11*, p. 1049
Badea, T. 2, p. 156
Bader, B., 6, p. 509
Bader, P. 6, p. 509
Baltă, P. 2, p. 120
Balasanian, I. 2, p. 135
Balica, Gh. 7, p. 685; *8*, p. 780, *9*, p. 888; *10*, p. 996
Barbălată, A. 8, p. 771; *9*, p. 887
Barbu, F. 5, p. 476
Bădilescu, S. 11, p. 1072
Bănică, F. G. 8, p. 726
Bărbatu Gh. I. 5, p. 411
Bărbulescu, A. 8, p. 742
Bărbulescu, E. 3, p. 316
Bărbulescu, Fl. 3, p. 312
Bejan, C. 11, p. 1035
Bendic, C. 11, p. 1080
Berdan, I. 12, p. 1182
Bîlbă, N. 8, p. 722
Bîldea, A. 5, p. 420; *10*, p. 953
Blaga, A. 7, p. 629
Blaszek-Bodo, A. 5, p. 464
Blejoiu, S. I. 7, p. 635; *10*, p. 933
Bold, A. 11, p. 1075
Boncea, Gh. 5, p. 509
Bonţe, V. 3, p. 235
Borbely, V. 10, p. 995
Borcan, R. 9, p. 832
Bornat, C. 2, p. 114
Bosnea, L. 12, p. 1182
Botea, N. 7, p. 678
Bozeşeanu, M. 7, p. 686
Braşoveanu, I. 7, p. 635; *10*, p. 933
Brănici, M. 2, p. 175
Brendea, Z. 2, p. 176
Brezeanu, M. 5, p. 413; *8*, p. 747
Brînzoi, V. 3, p. 229; *6*, p. 450; *9*, p. 855
Bucur, C. 6, p. 558; *11*, p. 1019
Budeanu, C. 7, p. 619; *12*, p. 1148
Bulăceanu, R. 1, p. 73
Burzo, E. 4, p. 305
Buşegeanu, M. 8, p. 774
Buşilă, M. 9, p. 832
Butucea, V. 6, p. 513; *8*, p. 713
Butucescu, N. 12, p. 1161

C

Calistru, C. 1, p. 22; *2*, p. 135; *3*, p. 240; *11*, p. 1038
Calu, N. 12, p. 1186
Caproşu, M. 11, p. 1087
Caraculacu, A. 8, p. 771; *9*, p. 887
Caramlău, M. 5, p. 476; *10*, p. 983
Cartianu, D. 12, p. 1158
Căilean, A. 10, p. 939
Căluşaru, A. 3, p. 225; *4*, p. 337; *11*, p. 1084
Cătănoiu, Şt. 5, p. 471
Cătuneanu, R. 11, p. 1035
Cătuneanu, V. 5, p. 411
Căţoiu, E. 2, p. 125
Ceauşescu, M. 8, p. 742
Cheţa, I. 9, p. 847
Chirca, M. 3, p. 210; 11, p. 1015
Chiriac, Fl. 1, 40
Chirică, L. 1, p. 75
Chiriţă, Al. 10, p. 994
Chiselef, Gh. 5, p. 411
Chivulescu, E. 2, p. 109
Ciobanu, I. 1, p. 55
Ciocăzanu, I. 2, p. 114
Ciolan, I. 5, p. 422
Cismaru, D. 7, p. 642
Ciurea, L. 11, p. 1080
Cîrstea, M. 2, p. 109
Cleper, M. 11, p. 1084
Cobzaru, L. 7, p. 626
Cociaşu, C. 5, p. 401;.*12*, p. 1129
Cojocaru, Z. 12, p. 1148
Constantinescu, E. 5, p. 450
Constantinescu, T. 12, p. 1154
Constantinescu, M. 2, p. 156
Constantinescu, T. 2, p. 166; *3*, p. 264; *12*, p. 1154
Conţescu, C. 9, p. 828
Corobea, M. 5, p. 401
Cornea, A. 7, p. 646; *10*, p. 950; *11*, p. 1031
Costin, R. 7, p. 648
Crăiniceanu, Al. 7, p. 672
Crişan, D. 7, p. 642
Cutcutache, A. 7, p. 656

D

Dan, I. 9, p. 873
Daneş, F. 2, p. 130
Daradics, L. 3, p. 268; *8*, p. 764
Dănilă, Gh. 7, p. 623; *9;* p. 820; *12*, p. 1152
Deaconeasa, V. 3, p. 264; *4*, p. 349
Demetrescu, I. 10, p. 975
Demian, B. A. 10, p. 995
Despa, St. 8, p. 750; *11*, p. 1044
Diaconescu, I. 6, p. 513; *8*, p. 713
Dobre, R. 4, p. 300; *6*, p. 564; *6*, p. 564; *8*, p. 759; *11*, p. 1067
Dobrovicescu, Al. 2, p. 148; *3*, p. 248
Dogaru, V. 2, p. 114
Drăgan, Gh. 3, p. 214
Drăgan, S. 5, p. 455
Drăgulescu, C. *10*, p. 947
Drăguşin, E. 2, p. 109; *3*, p. 257
Drimuş, I. *1*, p. 17; *4*, p. 293; *8*, p. 759; *11*, p. 1067
Duca, Al. 10, p. 983
Dumitrescu, N. *4*, p. 342
Dumitrescu, P. 1, p. 73
Dumitru, C. 12, p. 1136

E

Enache, Şt. *2*, p. 166; *3*, p. 264
Ene, Gh. 8, p. 774
Eliu—Ceauşescu, V. 9, p. 851

F

Farcaş, I. 8, p. 750; *11*, p. 1049
Fătu, D. 6, p. 532
Filipescu, L. 2, p. 130; *8*, p. 742
Filipescu, M. 2, p. 130
Firoiu, C. 8, p. 731
Fişel, S. 3, p. 271; *5*, p. 476
Florescu, M. 1, p. 12

G

Galasiu, I. 8, p. 735
Geană, D. 5, p. 433; *12*, p. 1171
Georgescu, C. 6, p. 513; *8*, p. 713
Georgescu, I. 1, p. 83
Georgescu, O. 5, p. 455
Georgescu, R. 6, p. 509
Ghejan, I. 12, p. 1136
Gheorghiu, C. 1, p. 32; *3*, p. 210; *11*, p. 1015
Gheorghiu, U. 11, p. 1044
Glodeanu, E. 6, p. 586
Gocan, S. 2, p. 175
Goidea, D. 10, p. 919
Golgoţiu, T. 11, p. 1077
Grecu, I. 6, p. 530
Grigoriu, D. 8, p. 750; *11*, p. 1044
Grigoriu, G. E. 9, p. 887
Gruia, I. 8, p. 731
Grünberg, N. 11, p. 1089
Guţul, M. 8, p. 747

H

Hagiu, C. 1, p. 22; *11*, p. 1038
Halga, P. 11, p. 1089
Halunga, E. 12, p. 1129
Heinisch, P. 1, p. 75
Henning-Schlosser, L. 5, p. 407
Hints, M. 1, p. 84
Hodişan, T. 2, p. 176
Hopîrtean, E. 12, p. 1178
Hornar, S. 9, p. 867
Hostiuc, P. 12, p. 1167

I

Iancu, T. 4, p. 366
Iatan, R. I. 7, p. 678
Idriceanu, S. 8, p. 771
Iliuţă, I. 1, p. 17; *4;* p. 293; *12*, p. 1161
Ioanesi, N. 5, p. 411
Ionescu, M. 10, p. 926
Ionescu, N. I. 2, p. 117; *7*, p. 686
Ionescu-Homoriceanu, S. I. 2, p. 156
Ionescu, P. 4, p. 316
Ionescu, V. 5, p. 411
Iordache, C. 10, p. 956
Iordache, F. 12, p. 1154
Iordache, O. 5, p. 424; *7*, p. 652; *9*, p. 844
Iorga, T. 7, p. 619
Iosif, J. 7, p. 686
Iovi, A. 6, p. 536
Iovu, M. 10, p. 926
Ivan, I. T. 1, p. 51
Ivana, E. 9, p. 825
Ivănescu, D. 8, p. 750
Ivănuş, Gg. 12, p. 1123
Ivăşcanu, Şt. 10, p. 963

J

Jitianu, G. 4, p. 316
Jalobeanu, M. 10, p. 953
Jumanca, V. 11, p. 1022
Jercan, E. 12, p. 1189

K

Kiss, I. 5, p. 464
Kertész, M. 9, p. 832
Kurunczi, L. 9, p. 851
Konnert, C. 11, p. 1089

L

Laiber, M. 1, p. 67
Liteanu, C. 2, p. 162
Liteanu, V. 7, p. 662
Lipkovics, R. 8, p. 718
Luca, C. 8, p. 722
László, T. 8, p. 781; *10*, p. 978
Lică, S. p. 837
Langfeld, H. W. 9, p. 837
Lupu, I. 10, p. 947

M

Macoveanu, M. 9, p. 859; *11*, p. 1051
Mandravel, C. 8, p. 747; *10*, p. 939
Manolache, J. 4, p. 316
Manoliu, C. 2, p. 162
Masalsky, T. 8, p. 750; *11*, p. 1044
Matei, I. 12, p. 1189
Mathe, R. 5, p. 437
Mălăncioiu, O. 5, p. 437
Mărculescu, C. 4, p. 366
Măruţoiu, C. 2, p. 176
Meghea, A. 5, p. 459
Mihail, R. 4, p. 322; *6*, p. 548; *10*, p. 956
Mihăilă, Gh. 7, p. 632
Mihăilescu, M. 8, p. 718
Mikloş, M. 12, p. 1178
Mircioiu, C. 9, p. 844
Mitan, D. 1, p. 63
Mitrache, I. 6, p. 539
Mitran, V. 3, p. 235
Mocanu, R. 11, p. 1087
Moisi, C, 1, p. 75
Moisil, D. 1, p. 63
Moldoveanu, I. 9, p. 825
Momîrlan, M. 7, p. 642
Morait, Gh. 10, p. 974
Moroi, Gh. 10, p. 983
Mosang, C. 3, p. 261
Moscovici, M. 1, p. 55
Mucsi, M. 8, p. 759
Munteanu, D. 1, p. 67; *6*, p. 520
Munteanu, M. 4, p. 354
Murgu, L. 6, p. 577
Muscan, Al. 6, p. 570
Muţiu, C. 7, p. 626

N

Nacea, V. 6, p. 577
Nan, Fr. F. 5, p. 407
Nastasiu, P. 3, p. 253
Năneşcu, G. 1, p. 55
Neamţiu, I. 5, p. 477
Nemeş, S. 3, p. 235
Niac, G. 1, p. 27; *11*, p. 1026
Nicola, M. 2, p. 156
Nicolae, Gh. 5, p. 455
Nicolae, I. 11, p. 1056
Nicolau, A. 7, p. 684
Nicolescu, J. V. 7, p. 635; *10*, p. 933
Nicu, V. 10, p. 963; *11*, p. 1051
Niculescu, G. 6, p. 558
Niculescu, I. 11, p. 1035
Niculescu-Mizil, E, 11, p. 1049
Niederkorn, I. 5, p. 416; *12*, p. 1167
Nistor, L. 7, p. 635
Nuţescu, R. 2, p. 159

O

Olteanu, I. 2, p. 169; *4*, p. 366; *5*, p. 471
Oiţă, N. 3, p. 201
Oprea, O. 6, p. 509
Oniciu, L. 6, p. 539; *8*, p. 739
Oprescu, C. 6, p. 574
Olteanu, M. 7, p. 648
Onu, P. 8, p. 722
Ostroveanu, T. 11, p. 1019

P

Pamfil, V. 1, p. 48
Panovici, I. I. 2, p. 162
Patron, L. 5, p. 413
Pavel, A. 9, p. 877; *10*, p. 991
Păunescu, L. 3, p. 271
Pârlea, Gh. 6, p. 536
Pârléa, M. 6, p. 536
Pârvănescu, H. 7, p. 685; *8*, p. 780; *10*, p. 966
Pepenar, E. 5, p. 445
Pepenar, I. 5, p. 445
Petrescu, M. R. 1, p. 83
Perescu, N. 12, p. 1164
Petrescu, S. 8, p. 735
Petrescu, V. 8, p. 735
Petrescu, V. 8, p. 780; *9*, p. 888
Petroveanu M., 11, p. 1087
Petrovici, E. 10, p. 947
Petru, F. 12, p. 1154
Piculescu, L. 4, p. 316
Policec, S. 10, p. 941
Pop, A. 1, p. 73
Pop, G. 8, p. 718; *12*, p. 1123
Pop, V. J. 1, p. 60; *2*, p. 153; *10*, p. 1063 967; *11*, p. 1060
Popa, Gr. 2, p. 159; *4*, p. 342
Popa, M. 9, p. 859
Popa, M. V. 6, p. 569; *7*, p. 669; *11*, p. 1063
Popescu, B. 3, p. 229; *4*, p. 312; *6*, p. 543; *7*, p. 665
Popescu, D. 2, p. 117; *5*, p. 433; *9*, p. 832
Popescu, I. 2, p. 169
Popescu, M. 12. p. 1182
Popescu, R. 6, p. 586
Popescu, V. 2, p. 169
Popovici, C. 12, p. 1164
Precup, I. 8, p. 750; 11, p. 1044
Preda, M. 1, p. 17; *4*, p. 293; *12*, p. 1161

R

Racotă, R. 11, p. 1072
Radcenco, Vs. 2, p. 148; *3*, p. 248
Radovici, O. 6, p.543; *7*, p. 665; *11*, p. 1063
Radu, D. 2, p. 120
Radu, O. 1, p. 32
Raşeev, S. 6, p. 501; *7*, p. 615; *9*, p. 815; *12*, p. 1140
Renert, M. 2, p. 169; 7, p. 678
Ritter, St. 3, p. 240
Roşca, B. 10, p. 941
Rotaru, P. 7, p. 635; *10*, p. 933
Roth, Gh. 10, p. 941
Ruş, E. 8, p. 739
Rus, V. 7, p. 673; *11*, p. 1088
Rusan, M. 7, p. 619; *12*, p. 1148
Rusu, G. 12, p. 1148

S

Sabău, I. 11, p. 1080
Sahini, V. Em, 10, p. 939
Sallo, A. 10, p. 995
Savu, C. I. 9, p. 822
Sayed, E., Kharashi, 6, p. 501; *7*, p. 615; *9*. p. 815; *12*, p. 1140
Sayti, L. 10, p. 941
Sârghie, E. 9, p. 863
Sârghie, I. 9, p. 863; *11*, p. 1075
Schmidt, E. 8, p. 739
Schuster, R. 2, p. 117
Segal, E. 6, p. 533
Segărceanu T. 3, p. 225; *7*, p. 645; *10*, p. 950; *11*, p. 1031
Simon, M. 7, p. 629
Simon, Z. 10, p. 941
Sîrbu, C. 1, p. 83
Sîrbu, I. 12, p. 1164
Sorescu, Gh. 9, p. 847
Spiridon, A. 7, p. 626
Spiridon, M. Gh. 2, p. 114
Staicu, L. 3, p. 218
Stănescu, L. 4, p. 405
Stoica, Gh. 8, p. 771
Stoica, L. 11, p. 1035
Strătulă, C. 9, p. 847
Stroescu, D. 5, p. 420
Surpăţeanu, Gh. 3, p. 201
Szabo, Al. 7, p. 635; *10*, p. 933
Szalkai, A. 5, p. 407

Ş

Şerban, S. 3, p. 204
Şchiopu, M. 3, p. 222
Şandru, E. 4, p. 327

T

Tălpuş, V. 11, p. 1072
Tătaru, S. 5, p. 416
Teodorescu, V. 4, p. 305; *6*, p. 586; *7*, p. 635
Tertişco, L. 8, p. 750
Tiniş, V. 6, p. 530
Toader, M. 1, p. 67
Todor, D. M. 10, p. 987; *12*, p. 1182
Tofan, Al. 9, p. 859; *10*, p. 963
Topor, L. 9, p. 825
Tudor, C. 9, p. 888
Turcu, S. 2, p. 109; *6*, p. 520
Tutelea, A. 7, p. 648

Ţ

Ţunescu, R. C. 9, p. 822
Ţurcanu, C. N. 12, p. 1164

U

Urseanu, F. 6, p. 524
Ungur, L. 7, p. 635

V

Vaisbuch, I. 3, p. 222
Varga, A. 5, p. 464
Vargancsik, G. 6, p. 548
Vasiliev, R. 2, p. 166; *3*, p. 264
Vasiliu, L. 1, p. 75
Vass, M. I. 9, p. 828
Velea, T. 7, p. 645; *10*, p. 950: *11*, p. 1031
Vincze, M. 7, p. 626
Vitan, Fl. 7, p. 635
Vişan, S. 5, p. 459
Vilceanu, R. 9, p. 851
Vîlcu, R. 3, p. 218
Vîntu, V. 12, p. 1123
Vlădea, R. 7, p. 629
Vlădescu, L. 1, p. 80
Vlădulescu, M. 7, p. 645; *10*, p. 950; *11*, p. 1031
Voiculescu, V. 11, p. 1026
Voin, I. 12, p. 1164
Volanschi, E. 11, p. 1080

W

Woinaroschy, Al. 2, p. 141; *4*, p. 322; *8*, p. 754
Weidenbächer, E. 3, p. 204
Weidenbächer, A. 3, p. 204
Weiss, R. 6, p. 533

Z

Zăvoianu, D. 2, p. 114
Zainea, M. 3, p. 225
Zuchi, Gh. 3, p. 261; *4*, p. 346; *6*, p. 574; *10*, p. 974
Zaharescu, M. 4, p. 316
Zver, M. 7, p. 629
Zuca, St. 7, p. 648; *9*, p. 832

Index alfabetic pe materii şi noţiuni

A

Absorbţia I R în studiul oxizilor policristalini *2*, 125
Absorbţia în sistem multicomponent *9*, 847
Acenaften, fosfonaţi derivaţi din ~ *5*, 477
Acetat de vinil, grefare pe polietilenă *1*, 67
α -Acetil — γ — butiro-lactonă, Brevet R.S.R. *9*, 831
Acid azotic, tehnologie *1*, 22
Acid benzoic, esterificare *7*, 629
Acid epoxisuccinic, sare monosodică, Brevet R.S.R. *7*, 677
Acid fenilacetic, determinare spectrofotometrică *5*, 476
Acid fosforic, tehnologie *10*, 941
Acid p-aminobenzoic, dozare spectrofotometrică *10*, 996
Acid 2(p-hidroxibenzoil)-benzoic, ester de ~ , Brevet R.S.R. *2*, 134
Acid salicilic, dozare spectrofotometrică *8*, 780
Acizi dialchilmalonici, Brevet R.S.R. *2*, 169
Acizi m-crezolsulfonici, condensare cu formaldehida, Brevet R.S.R. *8*, 753
Acizi sulfonici în ape reziduale *2*, 153
Acoperire anticorosivă, Brevet R.S.R. *5*, 401
Acrilamidici, derivaţi ~ *5*, 407
Adiabatic, regim ~ de oxidare a SO_2 *2*, 135
Adsorbţia pe ftalocianine *2*, 117
Adsorbţie, separarea p-xilenului prin ~ *12*, 1136
Adsorbţia substanţelor medicamentoase pe bentonit *6*, 530
Aflatoxine, separare *11*, 1089
Agenţi de ignifugare *3*, 210
Agenţi purtători de căldură *3*, 222
Agenţi purtători de energie *10*, 919
Agenţi tensioactivi, se va urmări: Tensioactive ~ substanţe
Alcaloizi, extragere, Brevet R.S.R. *7*, 614
Alchilfenoli, analiză cromatografică *6*, 586
Algoritm FORTRAN pentru parametrii dreptei de calibrare a sistemelor analitice *7*, 662
Aliaje de aluminiu, determinarea zincului în ~ *4*, 342
Alumină, instalaţie tehnologică *3*, 235
Aluminiu, comportare anodică *2*, 156
Aluminiu, coroziune în soluţii de metanol *5*, 450
Aluminiu, rafinare electrolitică *7*, 648
Amine alifatice, etoxilare *3*, 204
Amine, săruri de ~ , ca inhibitori de coroziune *8*, 759
1-Aminoantrachinonă, coloranţi policiclici derivaţi de la ~ *6*, 524
Amoniac, reactoare de sinteză *11*, 1038
Amoniacali, complecşi ~ ai nichelului 4337
Amoniu, săruri de ~ ca inhibitori de coroziune *6*, 564
Analitic, sistem ~ , dreaptă de calibrare *7*, 662
Analiză organică, electrozi-membrane ion-selectivi pentru ~ *12*, 1178
Analiza reacţiilor cu ajutorul curbelor de afinitate nulă *11*, 1026
Analiza prin stripping anodic. *9*, 867
Analiza varianţei la reactoare continui *9*, 851
Analize cromatografice, fotometrice, spectrofotometrice, spectroscopice IR, etc. se va urmări: Cromatografie, Fotometrie, Spectrofotometrie, Spectroscopie IR etc.
Anhidridă maleică, dozare în anhidridă polibutilensuccinică *2*, 162
Antigel, regenerare, Brevet R.S.R. *6*, 532
Anioniţi, se va urmări: Schimbători de ioni
Antiadeziv pentru uscătoarele de cauciuc, Brevet R.S.R. *7*, 614
Antibiotice, biosinteză *1*, 55
Antimicrobiene, medicamente — *7*, 619
Apă de alimentare, control calitativ *9*, 859
Ape reziduale, coagulare *11*, 1060
Ape reziduale, demineralizare *8*, 747
Ape reziduale fenolice, epurare biologică *5*, 455
Ape reziduale din rafinării, eliminarea acizilor sulfonici din ~ *1*, 60
Ape reziduale din rafinării, coagulare *10*, 967
Ape reziduale, recuperarea cadmiului din ~ *10*, 950
Ape reziduale, recuperarea cuprului din, Brevet R.S.R. *5*, 444
Ape de spălare metalurgice, recuperarea cadmiului din *11*, 1031
Argile organofile *1*, 17; *4*, 243
Argint, comportare electrochimică *9*, 837
Arseniuri binare *1*, 32
Azotat de amoniu tehnic poros, Brevet R.S.R. *11*, 1066
Azotat de potasiu preparare, Brevet R.S.R. *1*, 82
Azotit de potasiu, separare de azotat *8*, 642

B

Bentonite ca adsorbanţi de substanţe medicamentoase *6*, 530
Bentonite pentru sinteza argilelor organofile *1*, 17
Benzină, hidrocracare *6*, 501; *7*, 615; *9*, 815; *12*, 1140
Benzină de piroliză, componenţi polimerizabili *8*, 618
Benzină, putere calorifică efectivă *1*, 27
Benzine, etilare *5*, 411
Benzamidoximă, determinarea uraniului cu ~ *5*, 459
Benziliden-naftil-actonitrili, derivaţi nesaturaţi *2*, 114
3(Benzimidazolil-2-mercaptometil)-5 mercapto-1,2,4-triazoli-4--substituiţi ca bază pentru pesticide *12*, 1148
Benzodiazepine, substanţe medicamentoase pe bază de ~ *6*, 530
1,4-benzodiazepirinice, medicamente — , identificare cromatografică *1*, 166
Benztiazolilazo 3,4-dimetilfenol, ca reactiv pentru cadmiu *3*, 257
Beton armat, coroziunea armăturii *5*, 445
Biciclo (2.2.2) actene, izomerizare *12*, 1154
Bilanţ de materiale, optimizare *5*, 427
Bilanţ termic, programare *4*, 374
Bilanţul ciclului pompei termice *2*, 148
Biodegradarea impurităţilor petroliere *3*, 229
Biosinteza antibioticelor *1*, 55
Biostimulator hematopoetic, Brevet R.S.R. *8*, 725
Bioxid de sulf, oxidare catalitică *2*, 135
Brom, determinare prin titrare potenţiometrică *11*, 1084
2-Brombutan, preparare, Brevet R.S.R. *11*, 1086
Bromură de sodiu prin procedeu amoniacal *11*, 1035
1,4-Butandiol, fabricare *5*, 401

C

Cadmiu, reactiv pentru ~ *3*, 257
Cadmiu, recuperare din ape reziduale *10*, 950
Cadmiu, recuperare din ape de spălare metalurgice *11*, 1031
Calcul, sistem automat de ~ în procese de extracţie *8*, 750
Calcule hidrodinamice *1*, 40
Calcule termodinamice *1*, 40
Calculul echilibrelor chimice multicomponente *5*, 433
Calculul izotermei de solubilitate *2*, 130
Calculul presiunii de vapori *5*, 220
Calculatorul electronic în bilanţuri termice *4*, 374
Calculatorul electronic în determinarea constantelor reactoarelor chimice *6*, 548
Calculatorul electronic în determinarea echilibrului lichid-vapori *1*, 40
Calculatorul electronic în determinări hidro- şi termodinamice *1*, 40
Calculatorul electronic în modelarea debitelor de fluide *3*, 254
Calculatorul electronic în simularea proceselor chimice *3*, 240
Calculatorul electronic în studiul etilării benzinelor *5*, 411
Calorimetrică, titrare ~ , aplicarea pentru determinarea mărimilor termodinamice *3*, 218
ε — Caprolactamă, polimerizare, Brevet R.S.R. *8*, 779
Carbonat de bariu, descompunere termică *6*, 533
Carbonatarea saramurii amoniacale *3*, 240
Carotinoide, analiza spectrofotometrică *10*, 978
Cărbuni, putere calorifică efectivă *1*, 27
Catalitică, oxidare ~ a SO_2 *2*, 135
Catalizatori pe bază de fier şi crom în conversia CO *7*, 635; *10*, 933
Catalizatori platină-rodiu de înaltă puritate, Brevet R.S.R. *5*, 400
Catalizatori pe bază de nichel şi cupru, reducerea şi formarea aliajelor în ~ *9*, 828
Catalizatori Ziegler în polimerizarea etilenei *6*, 509

Catalizatori Ziegler-Natta în polimerizarea propilenei *6*, 513; 8, 713
Cauciuc, valorificarea deşeurilor *8*, 722
Căldura de absorbţie pe ftalocianine *2*, 117
Căldura de combustie a nitrililor nesaturaţi *2*, 114
Căldura de formare a nitrililor nesaturaţi *2*, 114
Cerneluri tipografice pe bază de colofoniu, Brevet R.S.R. *8*, 770
Ciclohexilamină, derivat, Brevet R.S.R., *12*, 1147
Cinetica reacţiei de etoxilare *3*, 204
Clor, determinare prin titrare potenţiometrică *11*, 1084
Cloramino-s-triazine, Brevet R.S.R. *3*, 217
Clorură de calciu ca precipitant pentru acizi sulfonici *1*, 60
Clorură de aluminiu, electroliză *9*, 832
Cobaltul în combinaţii complexe heteropolinucleare *7*,747
Coeficienţi de temperatură *3*, 225
Colorant monoclortriazinic, Brevet R.S.R. *10*, 990
Coloranţi, dispersii de ~ *1*, 76
Coloranţi policiclici *6*, 524
Combustibil, putere calorifică efectivă *1*, 27
Compensatoare lenticulare *4*, 366
Complecşi ai cuprului *4*, 346
Complecşi ai nichelului *4*, 337
Complecşi heteropolinucleari ai cobaltului şi zincului *8*, 747
Complecşi polinucleari *5*, 413
Complecşi, reactivi ~ , studiu spectrofotometric *2*, 159
Complexarea de tip donor-acceptor *10*, 939
Compoziţie anticorosivă, Brevet R.S.R. *5*, 400
Compoziţie necombustibilă şi opacă la radiaţii infraroşii, Brevet R.S.R. *4*, 365
Compoziţie termoplastică cu stabilitate chimică, Brevet R.S.R. *9*, 872
Compoziţie termoplastică ignifugă, bactericidă şi activesicantă Brevet R.S.R. *4*, 121
Condensarea acizilor m-crezolsulfonici cu formaldehida, Brevet R.S.R. *8*, 753
Conducerea proceselor tehnologice, modelare *1*, 51
Congresul naţional de chimie, R.S.R. *10*, 909
Controlul apei de alimentare *9*, 859
Controlul de puritate al medicamentelor *3*, 264
Conversia metanului cu CO_2 *9*, 825
Conversia oxidului de carbon *7*, 635
Conversia oxidului de carbon, catalizatori pentru ~ *10*, 933
Copolimeri acetat de vinil-anhidridă maleică *4*, 378; *6*, 563
Copolimeri etilenă-acetat de vinil *6*, 520
Copolimeri grefaţi polietilenă-acetat de vinil *1*, 63
Coroziune, elipsometria în cercetări de ~ *1*, 63
Coroziunea aluminiului în soluţii de metanol *2*, 156; *5*, 450
Coroziunea armăturii în beton *5*, 445
Coroziunea fisurantă sub tensiune *6*, 569; *11*, 1063
Coroziunea instalaţiilor metalice *10*, 963
Coroziunea oţelurilor *9*, 855
Coroziunea sticlei sub acţiunea medicamentelor *4*, 316
Coroziunea zirconiului în metanol *5*, 450
Coroziune, se va urmări şi: Inhibitori de coroziune, Protecţie anticoroisvă
Cosmetice pentru protecţia epidermei, Brevete R.S.R. *5*, 470; *6*, 538
Cosmetice pentru îngrijirea părului, Brevete R.S.R. *7*, 614; *8*, 748
Cosmetică, mască Brevet R.S.R. *7*, 665
Cosmetice, emulsii pentru îngrijirea mâinilor, Brevet R.S.R. *9*, 746
Crom, recuperarea prin extracţie cu solvenţi *12*, 1164
Cromatografia fosfonaţilor *5*, 477
Cromatografia substanţelor superficial active *3*, 268; *4*, 764
Cromatografic, control ~ al medicamentelor fenotiazinice *3*, 264
Cromatografică, analiză ~ a alchilfenolilor *6*, 586
Cromatografică, analiză ~ a diaminodibenzenului *8*, 771
Cromatografică, analiză ~ a esterilor acidului maleic *10*, 995
Cromatografică, analiză ~ a produselor de oxidare a izobutenei *7*, 686
Cromatografică, analiză ~ a produselor petroliere albe *2*, 175
Cromatografică, analiză ~ a produselor de sulfonare a ß -naftolului
Cromatografică, determinare ~ a erbicidelor ureice, Brevet R.S.R. *11*, 1088
Cromatografică, determinare ~ a hidrocarburilor în gaze de eşapament, *5*, 468
Cromatografică, determinare ~ a medicamentelor *4*, 349
Cromatografică, determinare ~ a metilmonocloracetamidei *2*, 176
Cromatografică, identificare ~ a guanetidinei *9*, 858
Cromatografică, determinare ~ a medicamentelor 1,4 benzodiazepinice *2*, 166
Cromaţi de ciclohexilamină ca inhibitori de coroziune *11*, 1067
Cruste în instalaţii de alumină *3*, 235
Cupru, complecşi de *4*, 346
Cupru, dozare cu reactiv izo-butilamino-o-hidroxibenzilfosfonic *10*, 974
Cupru, determinare spectrofotometrică *6*, 574
Cupru, recuperare din ape reziduale *5*, 444
Cuptoare petrochimice *9*, 877
Curbe de afinitate nulă, analiza reacţiilor prin ~ *11*, 1026

D

Descompunerea termică a carbonatului de bariu *6*, 533
Descompunerea termică a copolimerului etilenă-acetat de vinil *6*, 520
Descompunerea termică a dolomitului *1*, 84
Descompunerea termică a s-triazinelor *2*, 109
Determinare cromatografică, fotometrică, spectrofotometrică, spectroscopică etc. se va urmări: Cromatografie, Fotometrie, Spectrofotometrie, Spectroscopie etc.
Dextran, obţinere Brevet R.S.R. *12*, 1182
Diaminodibenzil, analiză cromatografică *8*, 771
Diciclohexilamină, sinteză *4*, 300
Difenilsulfurici, derivaţi ~ brevet R.S.R. *7*, 614
Difracţia de raze X în studiul oxizilor policristalini *2*, 125
Difuzie, aparat de ~ a zahărului, parametrii funcţionali *8*, 774
4-6-Dihidroxi-5-metoxipirimidina, preparare, Brevet R.S.R. *8*, 740
Diizocianaţi aromatici, analiză cromatografică *9*, 857
Dispersii de coloranţi *1*, 75
Dizolvări, dispozitive pentru *8*, 780
Dolomit, descompunere *1*, 84
Doparea cu iod a ftalocianinei de cupru *7*, 684

E

Echilibre chimice multicomponente *5*, 933; *12*, 1171
Echilibre-lichid-vapori în sisteme bifazice multicomponente *1*, 40
Echilibre lichid-vapori în sisteme binare şi ternare *7*, 632
Echilibre solid-lichid în sisteme cuaternare *8*, 742
Electrochimică, comportare ~ a aluminiului
Electrochimică, comportare ~ a argintului
Electrochimică, comportare ~ a staniului *4*, 312
Electrochimică, industrie ~ organică *8*, 731
Electrodifuziune, model polistochaastic *5*, 424
Electroizolante, uleiuri ~ *11*, 1080
Electrod de argint pentru densităţi mari de curent *9*, 837
Electrod halogeni ~ cărbune activ în halogenuri topite *8*, 735
Electrod de mercur picător, curent polarografic, *8*, 725
Electroliţi cloro-fluoruraţi în rafinarea aluminiului *7*, 648
Electroliza clorurii de aluminiu *9*, 832
Electrozi, membrane ion-selective pentru analize organice 12, m,
Electrozi poroşi *6*, 539
Elipsometria în studiul coroziunii *1*, 63
Energia de rupere a materialelor metalice *6*, 580
Entalpia pentru hidrocarburi *11*, 1019
Epurarea apelor reziduale de acizi sulfonici *1*, 60; *2*, 153
Epurarea gazelor industriale cu conţinut de oxizi de azot *1*, 22
Epurarea apelor reziduale cu cnţinut de sulfuri şi cu conţinut de crom. Brevet R.S.R. *12*, 1139
Epurarea apelor reziduale cu schimbători de ioni *2*, 153
Erbicide ureice, determinare cromatografică, Brevet R.S.R. *11*, 1088
Etilenglicol, separarea din amestecuri, Brevet R.S.R. *9*, 818
Etoxilarea aminelor *3*, 204
Ester maleic, analiză cromatografică *10*, 955
Ester metilic al acidului 2(p-hidroxibenzoil)-benzoic Brevet R.S.R. *2*, 134

Ester metilic al acidului 2(p-hidroxi-benzoil)sulfonic, Brevet R.S.R. *2*, 135
Esterificarea acidului benzoic *7*, 629
Extracţia cu solvenţi a cromului *12*, 1164
Extracţia fierului cu ß -dicetone *11*, 1075
Extracţii cu reflux de extract *8*, 750; *11*, 1044
Extracţii, se va urmări şi: Separarea prin extracţie

F

Felicină, extracţie, Brevet R.S.R. *6*, 508
Fenotiazină, tioalchilare *2*, 201
Fenotiazinice, medicamente ~ *3*, 264
Fibre poliolefinice, Brevet R.S.R. *8*, 717
Filtrarea lichidelor de biosinteză *1*, 55
Fier, combinaţii complexe polinucleare de ~ *5*, 413
Fier, determinare spectrofotometrică *3*, 271
Fier, dozare spectrofotometrică *3*, 261
Fier, extracţie cu ß -dicetonă *11*, 1075
Fier, separare din săruri de bariu *1*, 80
Fluid de ungere şi răcire, Brevet R.S.R. *7* 677
Fluidizat, modelarea stratului ~ *9*, 844
Clorură de sodiu de înaltă puritate *1*, 83
Formaldehidă, condensare cu acizi m-crezolsulfonici, Brevet R.S.R. *8*, 754
FORTRAN, se va urmări: Algoritm, Programare
Fosfat monocalcic furajer, Brevet R.S.R. *7*, 625
Fosfatice, roci ~ , descompunerea cu acid azotic *6*, 536
Fosfat de ciclohexilamină ca inhibitor de coroziune *11*, 1067
Fosfazenici, polimeri ~ *3*, 210
Fosfogips, creşterea cristalelor *10*, 941
Fosfonaţi, cromatografie *5*, 472
Fosfor, compuşi marcaţi de ~ *5*, 420
Fotometrică, determinare ~ a vanadiului *10*, 983
Freon R-12 *4*, 327
Ftalocianină de cupru, conductibilitate *7*, 684
Ftalocianine, adsorbţia pe ~ *2*, 117
Fungicide pe bază de bitumuri, elastomeri şi materiale plastice, Brevet R.S.R. *7*, 622

G

Gaze combustibile, putere calorifică efectivă *1*, 27
Gaze de eşapament, determinarea hidrocarburilor în ~ *5*, 468
Gaze reziduale din instalaţii de acid azotic *1*, 22
Gravimetrică, analiză ~ a cuprului *10*, 974
Griziofulvina microcristalină, Brevet R.S.R. *11*, 1059
Guanitidină, identificarea cromatografică *9*, 858

H

5-Halo-2-pentanone, preparare, Brevet R.S.R. *10*, 977
Hexaclorbutadienă, recuperarea din reziduuri industriale, Brevet R.S.R. *10*, 993
Hexaclorostibiaţi metalici ca liganzi *10*, 947
Hidrocarburi, determinare în gaze de eşapament *5*, 468
Hidrocarburi, piroliză *12*, 1123
Hidrocarburi, separarea prin extracţie *11*, 1044
Hidrocracarea benzinei *6*, 501; *7*, 615; *8*, 815; *9*, 815; *12*, 1140
2-Hidroxi-4-clorbenzoilhidrozone, acţiune antimicrobiană *7*, 619
Hidroxi-s-triazine, constante de disociere *11*, 1072
Hidroxine, determinarea concentraţiei în sînge *6*, 577

I

Inhibitori de coroziune, săruri de amoniu *6*, 564; *8*, 759
Inhibitori de coroziune, cromaţi şi fosfaţi de ciclohexilamină *11*, 1061
Inhibitori pentru coroziune fisurantă *7*, 669
Ignifugare, agent de ~ *3*, 210
Industrie electrochimică organică *8*, 731
Industrie de sinteză organică medie, optimizarea producţiei instalaţiilor *8*, 754
Insecticid pentru pomicultură, Brevet R.S.R. *3*, 262
Insecticid tionofosforic Brevet R.S.R. *6*, 568
Instalaţie de acid azotic *1*, 22
Instalaţii, calcule hidro- şi termodinamice *1*, 40
Instalaţii chimice, simularea funcţionării *7*, 656
Instalaţii de difuziune a zahărului, parametrii funcţionali *8*, 774
Instalaţii metalice, protecţia lor anticorosivă *10*, 963
Instalaţii, optimizarea planului de producţie *8*, 754
Instalaţii, siguranţa de funcţionare *6*, 580
Instalaţii tehnologice încercate la presiune pneumatică *10*, 991
Instalaţii tehnologice flexibile *11*, 1049
Instalaţii de electroliză sodă-clor *11*, 1056
Instalaţii, se va urmări şi: Reactoare
Intermediare, produse volatile ~ , separarea lor *6*, 558
Izobutenă, oxidare selectivă *7*, 687
Izobutirat de sodiu, preparare, Brevet R.S.R. *11*, 1086
2-Izopropil-1,3-dioxolan *5*, 400
Izotermă de solubilitate, calcule *2*, 130
Izotop ^{18}O în compuşi de fosfori *5*, 420
Izotop ^{18}O, separare prin schimb izotopic *10*, 953

Î

Îngrăşăminte pe bază de azotat de potasiu, Brevet R.S.R. *1*, 82
Îngrăşăminte, descompunerea rocilor fosfatice pentru ~ *6*, 536
Îngrăşăminte marcate pe bază de fosfaţi *5*, 420

L

Lemn, putere calorifică efectivă *1*, 27
Liganzi, hexaclorostibiaţi metalici ca ~ *10*, 947
Lubrifiant pentru maşini de sticlărie, Brevet R.S.R. *7*, 614
Lubrifianţi de ambutisare, Brevet R.S.R. *1*, 88
Lubrifianţi în metalurgie. Simpozion R.S.R. *1*, 54

M

Mangan, determinare din oxizi *12*, 1186
Materii prime pentru argile organofile *1*, 17
Medasol, derivaţi acrilamidici *5*, 407
Medicament biostimulator, Brevet R.S.R. *8*, 725
Medicament hepato-biliar Brevet R.S.R. *8*, 749
Medicament hepato-protector, Brevet R.S.R. *5*, 400
Medicamente antimicrobiene, Brevet R.S.R. *7*, 619
Medicamente 1,4-benzodiazepinice, identificare cromatografică *2*, 166
Medicamente, coroziunea sticlei de către ~ *4*, 317
Medicamente, determinare cromatografică *4*, 349
Medicamentoase, substanţe ~, adsorbţia pe bentonită *6*, 530
Medii poroase, modelarea transferului în ~ *7*, 652
2-Mercapto-4,6 bis-alchilamino-s-triazinici, derivaţi ~, Brevet R.S.R. *6*, 563
Mercur, determinare în minereuri şi roci *12*, 1182
Mercur, reactivi triazinici pentru ~ *10*, 987
Metacrilici, monomeri ~, Brevet R.S.R. *3*, 213
Metale rare în minereuri sărace *12*, 1167
Metale rare, separare cu schimbători de ioni *5*, 416
Metalice, materiale ~, energie de rupere *6*, 580
Metan, conversie cu CO_2 *9*, 825
1-Metilftalaziniu- ilide, bazicitatea lor *11*, 1087
Metilmonocloracetamidă, determinare cromatografică *2*, 176
Metodă diferenţială pentru determinarea regimului adiabatic *2*, 135
Microdeterminarea uraniului *5*, 459
Microscopia electronică aplicată în studiul montmolilfloniţului *12*, 1161
Minicalculatorul în determinarea echilibrului lichid-vapori *1*, 40
Model cinetic al reactorului de piroliză *4*, 322
Model de izotermă de solubilitate *2*, 130
Model matematic al debitelor de fluide *3*, 254
Model matematic al reactoarelor de sinteză a amoniacului *11*, 1038
Model de oxidare catalitică *2*, 135
Model polistochastic al electrodifuziunii *5*, 424
Modelarea electrică a transferului de căldură *5*, 427
Modelarea matematică a reactorului de sinteză a stirenului *10*, 956
Modelarea polistochastică a transferului *7*, 652
Modele de conducere *1*, 51

Montmorillonitul, studii prin microscopie electronică *12*, i
Mordenit sintetic, Brevet R.S.R *6*, 568; *8*, 763
Motorină, putere calorifică efectivă *1*, 27

N

ß -Naftol, produse de sulfonare *9*, 873
Nichel, complecşi de ~ *4*, 337
Niobiu, separare cu schimbători de ioni *5*, 416
Nitrili graşi, preparare, Brevet R.S.R. *11*, 1020
Nitrili nesaturaţi, căldură de combustie *2*, 114
Nitrohidroxilaminici, complecşi ~ ai nichelului *4*, 336
Noxe, oxidarea lor distructivă *11*, 1051

O

Optimizarea bilanţului de materiale *5*, 427
Optimizarea planului de producţie a instalaţiilor *8*, 754
Optimizarea proceselor cu reacţii chimice *5*, 433
Optimizarea proceselor de rectificare *2*, 141
Optimizarea regimului de oxidare a SO_2 *2*, 135
Optimizarea schemelor complexe *9*, 841
Organofosfonici, reactivi ~ *4*, 346
Oţel zincat, coroziunea armăturii din ~ *5*, 445
Oţeluri, coroziune fisurantă *9*, 855
Oxid de carbon, conversie *7*, 635
Oxid de magneziu, preparare Brevet R.S.R. *8*, 779
Oxidarea catalitică a SO_2 *2*, 135
Oxidarea distructivă a noxelor *11*, 1051
Oxizi de azot, reducere *1*, 22
Oxizi metalici policristalini *2*, 125

P

Paladiu, determinare spectrofotometrică *11*, 1077
Paladiu, recuperare din catalifotrinzaţi, Brevet R.S.R. *12*, 1170
Peliculogene, compoziţii ~ Brevet R.S.R. *1*, 78
Peniciline, titrare potenţiometrică *5*, 464
Pesticide de bază de 3(benzimidazolin -2-mercaptometil) 5-mercapto-1,2,4-triazoli-4-substituiţi *12*, 1148
Pesticide organice cu fosfor, Brevet R.S.R. *7*, 640
Pesticide, tendinţe de dezvoltare, *12*, 1129
Pesticide, se va urmări şi: Insecticide, Fungicide
Petrochimice, cuptoare ~ *9*, 877
Pile de combustie, electrozi poroşi din ~ *6*, 539
Pile de combustie metanol/aer *8*, 739
Piroliza hidrocarburilor, cinetica reacţiilor *12*, 1123
Piroliză, reactor de ~, model cinetic *4*, 322
Piroliză, studiul substanţelor tensioactive prin ~ *8*, 764
Platină-rodiu, catalizatori de ~, Brevet R.S.R. *5*, 400
Plumb, determinarea spectrofotometrică *12*, 1189
Polarizarea anodică a aluminiului *2*, 156
Polarizarea anodică a staniului *7*, 665
Policlorură de vinil transparentă, Brevet R.S.R. *3*, 256
Policristalini, oxizi metalici ~ *2*, 125
Polielectroliţi pentru coagularea apelor reziduale *11*, 1060
Polietilenă grefată cu acetat de vinil *1*, 67
Polimeri, distribuţia în sticle silicatice *2*, 120
Polimeri fosfozenici *3*, 210
Polietoxilarea triglicidei ricinoleice *7*, 626
Polimeri fosfogenici *11*, 1015
Polimerizarea ε-caprolactamei, Brevet R.S.R. *8*, 778
Polimerizarea etilenei *6*, 505
Polimerizarea propilenei *6*, 513; *8*, 713
Polinucleare, combinaţii ~ *5*, 413
Polielofinice, fibre ~, Brevet R.S.R. *8*, 717
Poliuretan dur, Brevet R.S.R. *3*, 213
Pompă termică *2*, 148; *3*; 248
Presiune de vapori, ecuaţii de calcul *5*, 422
Procese tehnologice discontinui *1*, 51
Produse petroliere albe, analiza cromatografică *2*, 175
Program pentru automatizarea calculului în procese de extracţie *8*, 750
Program FORTRAN pentru parametrii drepte de calibrare a sistemelor analitice *7*, 662
Program de simulare a funcţiilor instalaţiilor chimice *7*, 656
Programarea bilanţului termic *4*, 374
Programarea neliniară în optimizarea schemelor complexe *9*, 841
Protecţia anticorosivă prin compoziţie peliculogenă, Brevet R.S.R. *1*, 79
Protecţia anticorosivă a instalaţiilor metalice *10*, 964
Protecţia anticorosivă, se va urmări şi: Inhibitori de coroziune
Purificare ape reziduale şi aer conţinut de substanţe organofosforice, Brevet R.S.R. *12*, 1182
Puterea calorifică a gazelor *1*, 28

R

Rafinarea electrolitică a aluminiului *7*, 648
Rafinării, ape reziduale din ~ *1*, 60
Răşini schimbătoare de ioni, se va urmări: Schimbători de ioni
Reactiv 5-(cloro-metil)-4 seleno-hexahidropirimidin-2-tionă pentru paladiu *11*, 1077
Reactiv 2-hidroxi 5-nitrobenzen-1, 1-azo- ß naftol pentru vanadiu *10*, 983
Reactiv izo-butilamino-o-hidroxibenzilfosfoniu pentru cupru *10*, 974
Reactivi complecşi studiu spectrofotometric *2*, 159
Reactivi diazoaminici pentru mercur *12*, 1182
Reactivi organofosfonici, complecşii cuprului cu ~ *4*, 346
Reactivi triazinici pentru mercur *10*, 987
Reactoare chimice, determinarea constantelor cinetice *6*, 548
Reactoare de oxidare *2*, 135
Reactor cu acţiune combinată *11*, 1051
Reactor continuu tubular *9*, 851
Reactor de oxidare catalitică *2*, 135
Reactor de piroliză, model cinetic *4*, 322
Reactor pentru sinteza amoniacului *11*, 1038
Reactor pentru sinteza stirenului, modelare matematică *10*, 956
Recipient sub presiune calculul flanşelor *7*, 678
Recipient sub presiune, principii de calcul *1*, 85; *2*, 169
Rectificare, optimizarea procesului *2*, 141
Regim adiabatic de oxidare a SO_2 2, 135
R.S.R., Congresul Naţional de Chimie *10*, 909
R.S.R. Dezvoltarea Industriei Chimice *1*,12

S

Salifierea cu solvenţi organici *8*, 742
Săruri topite, determinarea caracteristicilor fizice *12*, 1158
Scopolamine- bază, preparare *10*, 994
Schimb ionic, recuperarea cadmiului prin ~ *11*, 1031
Schimbători de ioni în epurarea apelor reziduale *2*, 153
Schimbători de ioni, separarea fierului cu ~ *1*, 80
Schimbători de ioni, separarea metalelor rare cu ~ *5*, 416
Seleniuri organice ca donori de electroni *10*, 939
Semiconductori organici, degradarea ftalocianinei de cupru *7*, 684
Separarea aflatoxinelor *11*, 1089
Separarea prin extracţie a elementelor din grupa III *9*, 863
Separarea prin extracţie a hidrocarburilor *11*, 1044
Separarea produselor volatile intermediare *6*, 558
Separarea p-xilenului prin absorbţie *12*, 1136
Separatoare de ceaţă *5*, 471
Silicagelul RCP în analiza produselor petroliere *2*, 175
Silicatice, polimeri în sticle ~ *2*, 120
Simpozion-Lubrifianţi în metalurgie *1*, 54
Simularea funcţionării instalaţiilor chimice *7*, 656
Simularea proceselor chimice *3*, 240
Sistem multifazic, procese dinamice şi termice *1*, 40
Sisteme binare, echilibru lichid-vapori *7*, 632
Sisteme cuaternare, echilibru-lichid *8*, 742
Sisteme multicomponente, calculul absorbţiei în ~ *2*, 847
Soda calcinată obţinută prin procedeu amoniacal *8*, 759
Solubilitate, calculul izotermei de ~ *2*, 130
Soluţii solide pe bază de V_2O_5 *4*, 305
Spectrofotometria în studiul reactivilor complecşi *2*, 159
Spectrofotometrică, analiză ~ a acidului salicilic *8*, 780
Spectrofotometrică analiză ~ a carotinoidelor *10*, 978
Spectrofotometrică, determinare ~ a acidului fenilacetic *5*, 476
Spectrofotometrică, determinare ~ a cuprului *6*, 574; *10*, 974
Spectrofotometrică, determinare ~ a paladiului *11*, 1077
Spectrofotometrică, determinare ~ a plumbului *12*, 1189
Spectrofotometrică, determinare ~ a uraniului *5*, 459
Spectrofotometrică, dozare ~ a acidului p-amino-benzoic *10*, 996

Spectrofotometrică, dozare a fierului *3*, 271
Spectrofotometrică, dozare a vitaminei K3 *7*, 685
Spectrometrică, analiză ~ de raze X a uraniului *10*, 971
Spectrometrică, dozare ~ IR a anhidridei maleice *2*, 162
Spectroscopia de absorbție în studiul coloranților *1*, 75
Spectroscopia IR în studiul polimerilor *1*, 67
Spectroscopică determinare ~ de absorbție a zincului *4*, 342
Spectroscopică, determinare ~ IR a diizocianaților *9*, 857
Sticlă, coroziunea sub acțiunea medicamentelor *4*, 316
Sticle silicatice, polimeri în ~ *2*, 120
4-Sulfanilamido-5,6-dimetoxipirimidina, Brevet R.S.R. *7*, 655
Sulfonare, produse de ~ a ß -naftolului *9*, 872
Staniu, comportare anodică *4*, 312; *6*, 543; *7*, 665
Staniu, reacția cu reactivi complecși *2*, 159
Stiren, modelarea matematică a reactorului de preparare *10*, 956

T

Tensioactive, substanțe ~ neionogene *8*, 764
Tensioactive, substanțe ~, studiul cromatografic *3*, 268
Tensioactive, substanțe ~, studiul prin piroliză *8*, 764
Tensiometria electrorezistivă în studiul recipienților sub presiune *2*, 168
Termodinamica topologică *3*, 214
Termoanalitică, cercetare ~ asupra reactivilor triazinici *10*, 987
Termodinamice, mărimi ~, determinarea calorimetrice *3*, 218
Tetrakiseteri *10*, 926
Tioalchilarea fenotiazinei *3*, 201
2-Tion-3-izonicotinoilamino-triazolid-4-ona, sinteză *7*, 623
2-Tiontiazolid-onele ca intermediari în sinteze organice *9*, 820
2-Tiontiazolid-4-one, preparare *12*, 1152
Tionofosforic, insecticid ~, Brevet R.S.R. *6*, 568
Titan, clorură de ~, catalizatori de polimerizare *6*, 513; *8*, 713
Titan, oxidare *7*, 642
Titan, separare cu schimbători de ioni *5*, 416
Titrarea calorimetrică ca metodă de determinare a parametrilor termodinamici *3*, 218
Titrarea potențiometrică a halogenurilor în compuși organici *11*, 1084
Titrarea potențiometrică a penicilinelor *5*, 464
Toluen, oxidare distructivă *11*, 1051
Transfer de căldură, modelare electrică *5*, 437
Transportoare vibratoare monomasice *4*, 354
Trigliceridă ricinoleică, polietoxilare *7*, 626
s-Triazine substituite, descompunere termică *2*, 109

U

Ulei electroizolant *11*, 1080
Ulei esențial terapeutic, Brevet R.S.R. *3*, 217
Ulei frigorific, Brevet R.S.R. *6*, 542
Ulei de șist, hidrogenare *9*, 822
Uraniu, microdeterminare spectrofotometrică *5*, 459
Uraniu, separare cu schimbători de ioni *5*, 416
Uraniu, spectrometrie prin raze X *10*, 971
Ureice, erbicide ~ determinare cromatografică, Brevet R.S.R. *11*, 1088

V

Vanadiu, determinare fotometrică *10*, 983
Vanadiu, pentoxid de ~ în soluții solide *4*, 305
Vitamina H, dozare spectrofotometrică *10*, 996
Vitamina K3, dozare spectrofotometrică *7*, 685
Vopsea pentru suprafețe metalice, Brevet R.S.R. *12*, 1147

X

Xileni, purificare, Brevet R.S.R. *7*, 668
p-Xilen, separare prin adsorbție *12*, 1136

Z

Zinc în aliaje de aluminiu *4*, 342
Zinc în combinații complexe heteropolinucleare *8*, 747
Zirconiu, coroziunea în soluție de metanol *5*, 450
Zirconiu, oxizi de ~ policristalini *2*, 125;
Zirconiu separare cu schimbători de ioni *5*, 416

Titlul cărților recenzate

Absorbtion Spectra in the Infrared Region, v. 4, *11*, p. 1071
Aparate de tip coloană, *12*, p. 1128
Coloane cu umplutură în tehnologia chimică. *4*, p. 299
Colloid and Surface Science. *6*, p. 547
Das Arbeiten mit ionenselektiven Elektroden. *7*, p. 683
Der historische Weg der Chemie. Von der Urzeit bis zur industriellen Revolution. *12*, p. 1208
Die chemische Industrie in der B. R. Deutschland. *5*, p. 454
Dosages absorptiometriques des éléments mineraux. *11*, p. 1109
Elméleti Koházattan (din l. mahiară), *3*, p. 203
Enhanced Oil Recovery. Secondary and Tertiary Methods. *11*, p. 1109
Encyclopedia of PVC. v. 1., *2*, p. 165
Fierul. *9*, p. 846
Filter Aids and Materials. Technology and Applications, *2*, p. 183
Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie. **Molybdän,** Teil A 1, Metall, Technologie. *8*, p. 799
Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie. Band 32, **Schwefel — Stickstoff-Verbindungen.** Teil 1, Verbindungen mit Schwefel der Oxidationszahl VI. *1*, p. 26
Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie. **Tellur.** Teil B 1 Verbindungen mit Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff. *2*, p. 174
Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie. **Mangan.** Bd. 56, Teil C, die Verbindungen. C3; C4; C6. *3*, p. 247
Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie. Bd. 31. **Transurane,** Teil B 1: die Metalle; Bd. 38 Transurane, Teil B 2: Binäre Legierungssysteme 1. Bd. 39: Transurane Teil B 3: Binäre Legierungssysteme 2. *5*, p. 520
Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie. **Seltenerdelemente:** Sc. **Y**, La u. Lanthanide. Teil B 1, B 2, B 3, *7*, p. 699
Gmelin, Handbuch der anorganischen Chemie. **Uran.** Teil C 1. Verbindungen mit Edelgasen u. Wasserstoff sowie System Uran-Sauerstoff. *8*, p. 799
Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie. **Tellur.** Teil B 2, B 3. *9*, p. 836
Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie. Bd. 43—45. **Borverbindungen.** Teil 12—14, *9*, p. 854
Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie. **Seltenerdelemente.** Teil C 5. Sc, Y, La u. Lanthanide. *9*, p. 886
Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. 42. **Borverbindungen.** Teil 11. Carborane 3. *11*, p. 1083
Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie. **Eisen.** Organische Verbindungen. Teil A: Ferrocen 2; Ferrocen 3. *12*, p. 1181
Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie. **Blei.** Teil A — geschichtliches Vorkommen, Lieferung. 2 a — Kosmochemie. Geochemie. Lieferung 2 b. Magmatische Abfolge. *12*, p. 1207
Hochdruck — Flüssigkeits — Chromatographie. *8*, p. 798

Houillification et petrole. Contributions de la petrologie des charbons à l'exploration de l'huile et de gas naturel. *9*, p. 876
Hydrogenation Catalyst. *2*, p. 184
Industrial Solvents Handbook. *12*, p. 1207
Kennen sie Beilstein? *8*, p. 800
Kautschuck — Lexikon, *10*, p. 973
Lubricant Additives. Recent Developments. *12*, p. 1151
Metode şi probleme de calcul al proceselor de distilare, fracţionare şi absorbţie. *8*, p. 788
Modelarea bilanţurilor de materiale ale schemelor complexe. *11*, p. 1108
Particle Board Manufacture. *3*, p. 286
Polymer Engineering Composites. *6*, p. 535
Prima conferinţă mondială de energie a hidrogenului. Miami — Florida, *1*, p. 97
Probleme de chimie şi tehnologie chimică. *11*, p. 1108
Protecţia anticorosivă în industria extractivă de petrol şi gaze *9*, p. 894
Psihologia conducerii colective a întreprinderilor industriale. *9*, p. 908
Review on Analytical Chemistry. *3*, p. 285
Silicones, *4*, p. 326
Solid — Liquid Phase Equilibria. *2*, p. 152
Synthesis of Prostaglandinis, *6*, p. 576
Structure and Bonding. Rare Earth. v. 25, *2*, p. 113
Tagung. Nukleare Analysenverfahren. Entwicklung neuer Methoden. *6*, p. 529
Technologie der Katalysatoren. *3*, p. 285
Tendinţe în dezvoltarea industriei chimice. *1*, p. 96
Testing of Organic Coatings. *10*, p. 982
Textile Processing and Finishing Aids. Recent Advances. *7*, p. 651
Tratat de chimie anorganică. *10*, p. 966
Waste Treatment with Polyelectrolytes and other Flocculants. *2*, p. 183.

Autori de cărţi recenzate

Arpad, M. 3, p. 203
Badea, L. 11, p. 1108
Berch, J. 7, p. 699
Brezeanu, M. 10, p. 966
Bogza, G. 11, p. 1108
Cammann, K. 7, p. 683
Constantinescu, Alex. 9, p. 894
Constantinescu, P. 9, p. 894
Crăciun, D. C. 9, p. 894
Charlot, G. 11, p. 1109
Derjuzkina, V. 3, p. 285
Dobkina, E. 3, p. 285
Driscoll, H. T. 2, p. 183
Dutkai, E. P. 4, p. 299
Engelhardt, H. 8, p. 798
Florescu, M. 1, p. 96
Gaynes, N. I. 10, p. 982
Gheorghiu, C. 10, p. 966
Guran, M. 9, p. 846
Gutcho, S. 2, p. 183
Heinisch, K. F. 10, p. 973
Jinescu, V. 12, p. 1128
Károly, Sz. 3, p. 203
Mellan, I. *12*, p. *1207*
Miller, H. A. 3, p. 286
Morinoiu, V. 8, p. 788
Mucklenov, I. 3, p. 285
Novac, L. 6, p. 576
Nyvlt, J. 2, p. 152
Palmer, J. W. 7, p. 651
Perri, J. W. 7, p. 699
Peterson, R. J. 2, p. 184
Petrescu, I. 10, p. 908
Ranney, M. W. 4, p. 326; *12*, p. 1151
Schumacher, M. M. 11, p. 1109
Schwartz, A. M. 7, p. 699
Socol, S. 9, p. 894
Sorescu, Gh. 8, p. 788
Soroko, V. 3, p. 285
Spacu, P. 10, p. 966
Stan, M. 10, p. 966
Strătulă, C. 8, p. 788
Strube, W. 12, p. *1208*
Szántay, Cs. 6, p. 576
Tărăbăşanu-Mihăilă, C. 11, p. 1108
Urseanu, F. 11, p. 1108
Zoltan, H. 3, p. 203

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
OFICIUL DE INFORMARE DOCUMENTARĂ PENTRU INDUSTRIA CHIMICĂ
REVISTA DE CHIMIE
Calea Plevnei 139, telefon 49.22.60, CP 2010, Bucureşti, Sectorul VII

Editor şi administrator: I.P.A.C. — Bucureşti, str. Bosianu 27—29, sectorul V; telefon 15 25 80; cont virament 30.14.5.03.40. BN R.S.R., filiala sectorului 1; abonamente şi comenzi de publicitate se primesc pe adresa editurii; de vînzare la librăriile din ţară; preţul unui exemplar: 8 lei. Cititorii din străinătate se pot abona prin ILEXIM, Departamentul export—import presă, P.O. Box 136—137. Telex 11226, str. 13 Decembrie nr. 3, Bucureşti, România. Taxele poştale achitate anticipat conform aprobării DGPTc 137/10567/1977.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică", Calea Şerban Vodă nr. 133—135, Bucureşti

Index 44304

Danubiana

It is a partner that asserts itself all over the world

The quality of the goods and the prompt deliveries are the main characteristics of the export programme that covers a great range of products:

CHEMICAL FERTILIZERS: urea, ammonium nitrate, calcium ammonium nitrate, complex fertilizers, diammonium phosphate, superphosphate

TYRES: radial, radial steel and conventional tyres, as well as inner tubes for passenger cars, trucks, tractors, industrial and agricultural vehicles

PROCESSED PLASTIC ITEMS:

PVC – granulates, films, sheetings, floorings, pipes, tubes, profiles, simple and corrugated plates

Polyethylene – blown films, sacks and bags

Polystyrene – thermoformed products

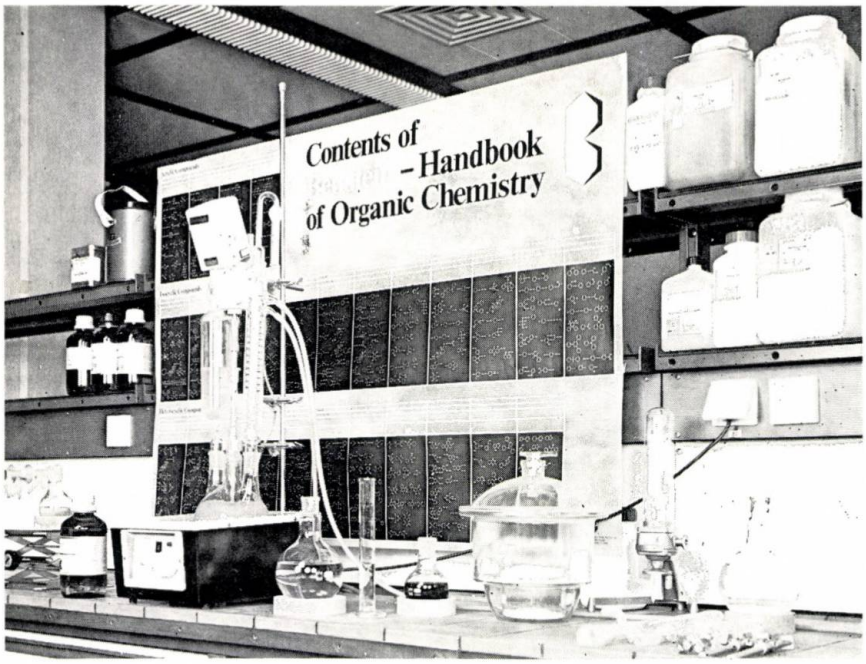
Injection moulded and blown articles – for industry and consumer goods (barrels, cans, baskets, technical parts)

CHEMICAL FIBERS AND YARNS: polyamid, polyester, fibers and yarns; polyacryl fibers, polypropylen fibers; cellulose fibers and yarns

OTHER CHEMICAL ITEMS: sodium nitrate, sodium nitrite, ammonium bicarbonate, butanol, methanol, methyl acetate, butyl acetate, adipic acid, caprolactam, cyanuril chloride.

DANUBIANA – Enterprise for Foreign Trade
202 A, *Splaiul Independenței* • *Bucharest – ROMANIA* • *Telephone:* 49 50 10, 49 50 60; *Telex:* 11489, 11748, 11842, 10074 *DANAZ–R; P.O.B.:* 3915

A brand new Poster for your organic department:



This poster was developed by scientists for scientists, and contains a wealth of usefull information for the user of the Beilstein Handbook of Organic Chemistry.
The Beilstein Handbook (handbook of carbon compounds) is, as you know, an internationally recognised standard work, widely used in all branches of chemistry and related fields.

Please write for your free copy of the new chart to:

Springer-Verlag
4005 - Marketing,
Heidelberger Platz 3,
D-1000 Berlin 33 (West)

The Beilstein Reference Chart

PUBLICOM

INTERNATIONAL CHEMICAL FAIR
EXPOQUIMIA '78

Barcelona — Spain 21 — 30 November 1978

ROMANIA

is present at the International Chemical Fair

EXPOQUIMIA '78

by its Foreign Trade Companies:

CHIMIMPORTEXPORT — exporter

of basic chemical products, medicinal drugs, pharmaceuticals, reagents, synthetic resins, dyestuffs, paints, varnishes, inks, cosmetics, detergents, soaps ;

DANUBIANA — exporter

of chemical fertilizers, tyres, plastics mouldings, chemical fibres and yarns ;

PETROLEXPORT — exporter
of petroleum products.

We should be very honoured to welcome you at the Palace No. 1, Sector F, Stands No. 506—508 where we could have detailed talks about trade relations between your representatives and the Specialized Foreign Trade Companies of the Chemical Industry of Romania.

O nouă cale de acces în analizele de alimente şi nutreţuri

In agricultură şi industrie alimentară utilizarea optimă a resurselor existente este mai importantă ca oricînd înainte.

De la un capăt la altul al procesului tehnologic alimentar creşte nevoia unui control al calităţii mai eficient, în scopul atingerii celor mai înalte nivele de exactitate şi pentru stabilirea şi menţinerea unor standarde nutriţionale ridicate.

Tecator este o companie model în producerea şi dezvoltarea aparaturii eficiente şi sigure, utilizînd metode clasice combinate cu tehnologia moderna.

Prin strînsă asociere cu clienţi, cercetători şi institute din toată lumea, Tecator vă asigură cele mai recente aplicaţii.

Aparatura Tecator economiseşte timp şi bani în cercetarea şi controlul calităţii în laboratoare din peste 40 de ţări.

Reprezentanţe calificate Tecator sînt la dispoziţia Dvs. în toată lumea.

Păşiţi înainte alături de Tecator în analizarea alimentelor şi nutreţurilor.

tecator

Aparatele noastre conferă siguranţă şi viteză în execu

Analiza proteinelor şi a azotului prin metoda Kjeldahl

Sistemul Kjeltec I

Aparatura este uşor utilizabilă pentru macrodeterminări ale proteinelor şi azotului prin metoda Kjeldahl, este rentabilă chiar la puţine analize şi este capabilă să facă mai mult de 30–40 analize pe zi. Nu este necesară nişă.

Sistemele Kjeltec II şi III

Prin combinarea unor posibilităţi diverse, acest sistem ajunge la performanţa de peste 100 macroanalize Kjeldahl pe zi cu un laborator. Aparatul este rentabil la 10–15 analize pe zi. Nu este necesară nişă. Kjeltec II poate să efectueze şi alte analize ca cele de NO_2, SO_2, fosfaţi, calciu, fier, urme de metale, etc. Kjeltec III este o versiune specială pentru probe semimicro.

Determinarea rapidă a proteinelor

Kjeltec DD

Un sistem convenţional pentru determinarea axactă şi rapidă a proteinelor din cereale, carne şi lapte direct prin distilare. O determinare completă cu pregătirea probelor ia numai 9 minute. 2 probe pot fi determinate simultan. Metoda este în bună concordanţă cu rezultatele obţinute prin metoda Kjeldahl. Aceaşi aparatură poate executa şi analize macro Kjeldahl.

Udytec

Un analizator pentru proteine (5 minute de probă) din materiale crude (cruditâţi) bazată pe metoda colorimetrică elimină munca clasică de laborator. In creşterea plantelor, Udytec ataşat sistemului Kjeltec poate fi utilizat la probe cu variaţii mari în conţinutul de lizină.

Analize de fibre

Fibertec I

Un sistem de extracţie semiautomat reducînd avantajos timpul determibării cu o reproductibilitate ridicată pentru analiza fibrelor crude şi moarte, a celulozei, ligninei şi produselor înrudite din materii organice, nutreţuri şi alimente în concordanţă cu metodele rapide Weende van Soest, NDF sau ARF, Wijkström, etc. 6 probe pot fi executate simultan.

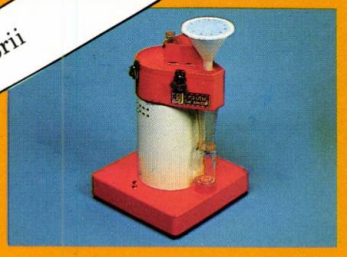
Fibertec M

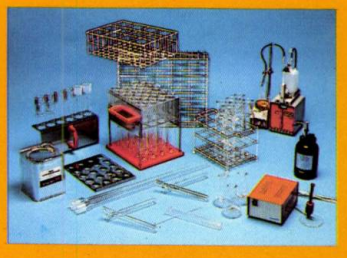
Un aparat modular folosit ca şi Fibertec I pentru determinarea analizelor. Semi-automatizarea şi preţul competitiv fac din Fibertec M un aparat ideal pentru laboratoarele mici. Concepţia modulară permite realizarea de sisteme individuale care fac faţă la diverse solicitări.

Analize de urma de metale, apă, substanţe minerale

Analize de grăsime

Accesorii





tarea analizelor standard de alimente, furaje, apă şi sol

Sistemul Digestion DS6/20

Dezagregarea umedă în sistem multilateral şi compact pentru analiza simultană a 6 sau 20 macroprobe în condiţii controlate cu exactitate. Utilizat la analize minerale şi prin adaptare la pregătirea probelor pentru analizarea urmelor metalice din alimente, furaje, soluri, produse chimice, etc.
Alte aplicaţii sînt COD din apă şi hidroxiprolinei din carne.

Sistemul Digestion DS12/40

Pentru lucrul simultan a 12 sau 40 de probe. Oferă aceleaşi avantaje ca DS6/20. Sistemul DS12/40 este bun pentru probe de mici dimensiuni sau probe bine omogenizate din cereale, lapte, furaje şi preparate farmaceutice.

Extractorul Refatec

Folosind metoda Randall se obţin extracte de uleiuri şi grăsimi în 25–45 minute. Inlocuieşte metoda Soxhlet. Economiseşte timp şi spaţiu.

Omogenizator de probe Cyclotec

Un omogenizator compact, cu curăţire automată, ultra rapid pentru mărunţirea nutreţurilor, cerealelor, furajelor, frunzelor, paielor şi altor materiale solide fără schimbări ale temperaturii care să dăuneze.

Tehnică diferită de laborator

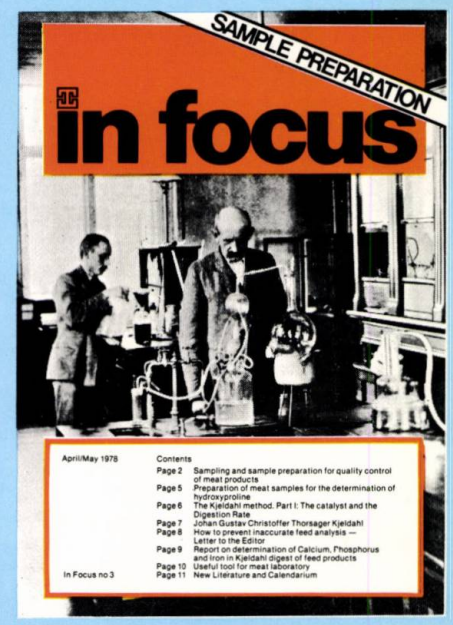
Asigurăm de asemenea alte echipamente care completează diferitele sisteme de analiză, dar care pot fi utilizate în acelaşi timp şi în alte sfere ale muncii de laborator.

Sistem de evacuare a gazelor pentru DS 6/20

Sistemul este utilizat alături de un sistem Scrubber care neutralizează gazele acide.

Revistă specializată

"In Focus" publicată de Tecator, este o revistă pentru cei interesaţi în analize de nutriţie, controlul calităţii şi cereale. Completaţi cuponul şi veţi primi "In Focus" împreună cu altă literatură de specialitate.



Faceţi un pas înainte spre un laborator mai eficient

Completaţi cuponul cu dorinţele Dvs. şi expediaţi-l la adresa indicată.

Analiza proteinelor şi a azotului prin metoda Kjeldahl
- Sistemul Kjeltec I ☐
- Sistemul Kjeltec II ☐
- Sistemul Kjeltec III ☐

Determinarea rapidă a proteinelor
- Kjeltec DD ☐
- Udytec ☐

Analize de fibre
- Fibertec I ☐
- Fibertec M ☐

Analize de urme de metale, apă, substanţe minerale
- Sistemul Digestion DS 6/20 ☐
- Sistemul Digestion DS 12/40 ☐

Analize de grăsime
- Extractorul Refatec ☐

Accesorii
- Cyclotec ☐
- Tehnică diferită de laborator ☐
- Sistem de evacuare a gazelor cu Scrubber ☐

Tipul probelor care urmează a fi analizate: .....

.....

Numele/Funcţia .....

Institutul/Intreprinderea .....

.....

Adresa .....

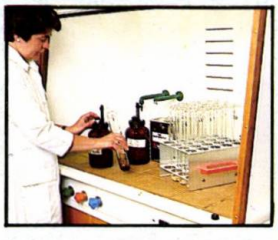
Oraşul .....*Cod* .....

Judeţul .....*Telefon* .....

Sistemele Tecator au crescut eficienţa laboratoarelor în peste 40 de ţări ale lumii

Kjeltec este denumirea celor mai noi sisteme Tecator pentru analiza de înaltă precizie, sigură, cu un efort mic a azotului şi proteinelor care adaptează analiza clasică Kjeldahl secolului 20. Kjeltec are la bază metoda Kjeldahl şi dă rezultate precise, demne de încredere, fără erori. Lucrativitatea probelor este ridicată – de cca. 15–20/oră, prin utilizarea sistemului Kjeltec II, în comparaţie cu metoda clasică Kjeldahl de 4–6/oră. Reduceri considerabile de cost sînt realizate prin sistemele Kjeltec datorate în special economisirii timpului, reactivilor, energiei şi spaţiului.
Sistemele Kjeltec s-au dovedit larg acceptate în peste 40 de ţări. S–a dovedit că denumirea Tecator reprezintă echipament rentabil, de mare precizie, durabil şi economisind spaţiu.

Priviţi ce uşor este efectuarea unei analize



Cîntărirea probei (peste 5 g), Se adaugă reactivi şi catalizatori optimi. Cantităţile optime de reactivi pot fi stabilite pentru toate tipurile de probe.

Se ataşează sistemul de evacuare la aparatura de pregătire a probelor şi se introduce în dezagregatorul fierbinte. O pregătire la temperatura obişnuită (420° C) durează 15–45 min.

Se diluează proba cu apă şi se ataşează tubul la aparatul de distilare. Bazele sînt automat difuzate în sistem închis. Nu există riscul de pierderi de amoniac. Distilarea a 2 probe este complată în 3 minute.

Probele sînt titrate şi rezultatele înregistrate. In acelaşi timp următoarea probă este distilată. Conţinutul de proteine este calculat normal, utilizînd factorii clasici Kjeldahl.

Timbru

PUBLICOM
Agenţie de publicitate pentru comerţ exterior
70122 Bucureşti
bvd. Nicolae Bălcescu Nr. 22
sectorul 1

PUBLICOM
Agenţie de publicitate pentru comerţ exterior
70122 Bucureşti
bvd. Nicolae Bălcescu Nr. 22
sectorul 1

Tecator
P.O. Box 70,
S-263 01 Höganäs,
Sweden

romanian chemical fertilizers

THE ROMANIAN CHEMICAL FERTILIZER INDUSTRY

offers:

- nitrogenous chemical fertilizers (urea, ammonium nitrate, calcium ammonium nitrate, ammonium sulphate)
- phosphatic chemical fertilizers (single superphosphate, concentrated superphosphate)
- compound chemical fertilizers (NPK fertilizers)

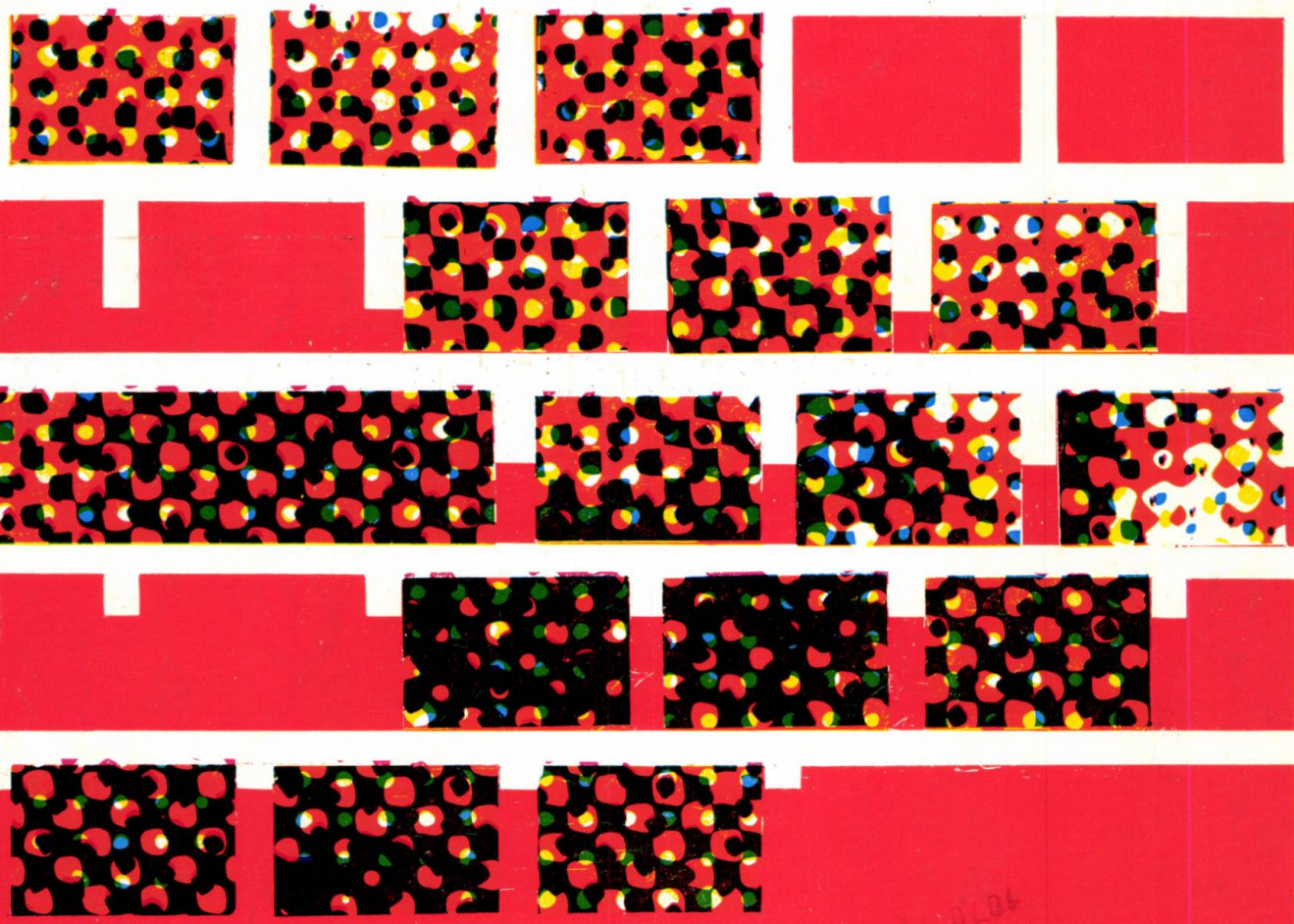
The products are exported by

danubiana

ENTERPRISE FOR FOREIGN TRADE

202 A, Spl. Independenței • Telephone: 49.50.10, 49.50.60; Telex: 11489, 11748, 11842, 10074 DANAZ—R; P.O.B.: 3915; Cables: DANAZ—R • Bucharest — ROMANIA

ROMANIAN
PLASTICS MATERIALS



ROSEVIL® and OLTVIL® — polyvinyl chloride
ROPOL® and ARGETENA® — polyethylene
ARGETER® — polystyrene
ARGEPOL® — acrylonitrile butadienestyrenic copolymers

Exporter:
CHIMIMPORTEXPORT
Foreign Trade Company
Bucharest — ROMANIA
10, Republicii Bvd.,
Telephone: 16.06.36;
P.O.B.: 525; Telex: 011184,
011185; Cables:
CHIMIMPORTEXPORT —
Bucharest — Romania